Beiträge zur Kenntnis semicyklischer 1,5-Diketone.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Robert Georgi

aus **Leipzig.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 10. Mai 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Stobbe

für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso gedenke ich an dieser Stelle des verewigten

Herrn Geheimrat Professor Dr. Wislicenus,

dem ich stets dankbare Erinnerung bewahren werde.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0074

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 9
Theoretischer Teil 11
Experimenteller Teil 38
I. Versuche, das d-Fenchon mit α,β-ungesättigten Ketonen zu kondensieren 38
a) d-Fenchon und Benzalacetophenon 38
1. Versuch mittels Natronlauge. Gewinnung des Dibenzaltriacetophenons 38
2. Versuch mittels Piperidin ohne Lösungsmittel. Gewinnung des Piperidobenzylacetophenons 39
α) Das Chlorhydrat des Piperidobenzylacetophenons . . . 40
β) Das Pikrat des Piperidobenzylacetophenons 41
3. Versuch mittels Piperidin in alkoholischer Lösung . . . 41
4. Versuch mittels Diäthylamin 41
b) d-Fenchon und Anisalacetophenon 41
1. Versuch mittels Piperidin 41
2. Versuch mittels Natronlauge 42
c) d-Fenchon und Benzalacetylaceton 42
1. Kondensationsversuch mit Piperidin in alkoholischer Lösung. Bildung des Benzaldiacetylacetons 43
2. Versuch mittels Piperidin in der Wärme ohne Alkohol . . 43
II. Anlagerung von β-Methylcyklopentanon an Anisalacetophenon . . 44
1. Das β-Methylcyklopentanon 44
2. Kondensation von β-Methylcyklopentanon und Anisalacetophenon 45
a) Mittels Natronlauge 45
b) Mittels Piperidin. Gewinnung des 6-Phenacyl-5-anisyl-3(4)-methylcyklopentanons 46
Darstellung des Disemicarbazons des 6-Phenacyl-5-anisyl-3(4)-methylcyklopentanons 47
c) Mittels Piperidincarbonat 48
α) Darstellung des Ketonalkohols oder Gewinnung des Bicyklo-[1,2,3]-2-anisyl-4-oxy-4-phenyl-7-methyl-8-ketooctans . . 48
Darstellung des Semicarbazons des Ketonalkohols . . 49
Einwirkung von Benzaldehyd auf den Ketonalkohol . 49
β) Untersuchung der sirupösen Mutterlauge 49
3. Spaltung des Disemicarbazons durch Salzsäure 50
III. Das 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon 50
1. Darstellung des Diketons 50
2. Behandlung des Diketons mit Piperidin 51
3. Destillation des Diketons im Vakuum 51
4. Einwirkung von Brom auf das Diketon 51
5. Einwirkung von Diphenylhydrazin auf das Diketon 52
6. Verhalten des Diketons gegenüber wasserentziehenden Mitteln . 52
a) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure 52
b) Einwirkung von Chlorwasserstoffgas. Darstellung des Bicyklo-[1,2,3]-2,4-Diphenyl-8-keto-4,5-Δ-octens 52
α) Darstellung des Semicarbazon des Ketooctens 53
β) Einwirkung von Brom auf das Ketoocten 54

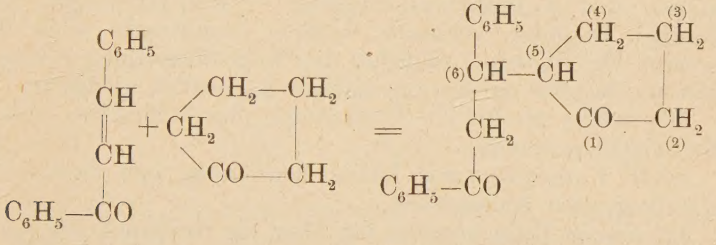
Seite

7. Reduktion des Diketons 54
A. Mit Natriumamalgam. Darstellung des Pinakons 54
a) Einwirkung von Semicarbazid auf das Pinakon . . . 55
b) Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Pinakon in Piridinlösung. Darstellung des Monobenzoates des Pinakons 55
c) Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf das Pinakon in Piridinlösung. Darstellung des Mono-m-nitrobenzoates 56
d) Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf das Monobenzoat 57
e) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Pinakon . 57
f) Einwirkung von Phenylisocyanat auf das Pinakon. Darstellung des Monophenylurethans 58
g) Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Pinakon . . 59
h) Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf das Pinakon 59
α) Behandlung mit rauchender Salzsäure 59
β) Behandlung mit schmelzender Oxalsäure 59
i) Verhalten des Pinakons gegen konzentrierte Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Gewinnung des Pinakonanhydrides 60
B. Reduktion des semicyklischen 1,5-Diketons mit Jodwasserstoff und Phosphor in Eisessiglösung 62
Darstellung des Isopinakons 62
a) Einwirkung von Semicarbazid auf das Isopinakon . . 63
b) Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Isopinakon in Piridinlösung 63
8. Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf das Diketon . . 64
A. Einwirkung von Benzaldehyd 64
a) Darstellung der zwei stereoisomeren 2-Benzal-5-benzyl-6-phenacylcyklopentanone 64
b) Verhalten der beiden Benzaldiketone gegen konzentrierte Schwefelsäure 65
c) Umlagerungen der beiden Benzaldiketone 65
B. Einwirkung von Anisaldehyd 66
a) Darstellung der zwei stereoisomeren 2-Anisal-5-benzyl-6-phenacylcyklopentanone 66
b) Destillation der beiden Anisaldiketone im Vakuum. Gewinnung von drei stereoisomeren Benzalanisalcyklopentanonen 67
α) Destillation des Anisaldiketons B im Vakuum . . . 67
β) Destillation des Anisaldiketons A im Vakuum . . . 68
γ) Destillation des Rohgemisches der beiden Anisaldiketone A und B im Vakuum 68
c) Verhalten der Benzalanisalpentanone gegen Brom . . 70
d) Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure 70
C. Einwirkung von Piperonal 70
Darstellung der zwei stereoisomeren 2-Piperonyliden-5-benzyl-6-phenacylcyklopentanone 70
D. Einwirkung von Zimtaldehyd 71
Zusammenfassung 72

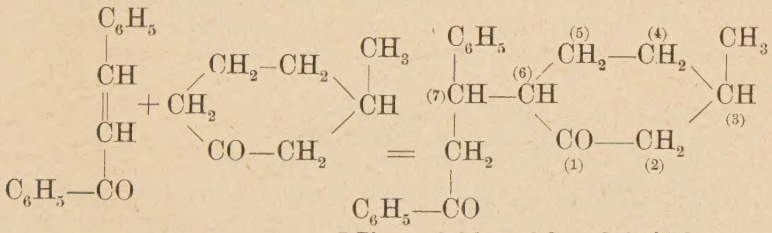
Einleitung.

Stobbe[1]) und seine Schüler Volland, Heller, Cruikshanks und Striegler haben gezeigt, daß durch Anlagerung von Ringketonen an α-β-ungesättigte Ketone „semicyklische“ 1,5-Diketone entstehen, d. h. solche Diketone, die das eine Carbonyl im Ringe, das andere in der Seitenkette enthalten.

So erhielt Volland[2]) aus Benzalacetophenon und Cyklopentanon bei Gegenwart von Diäthylamin das 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon:



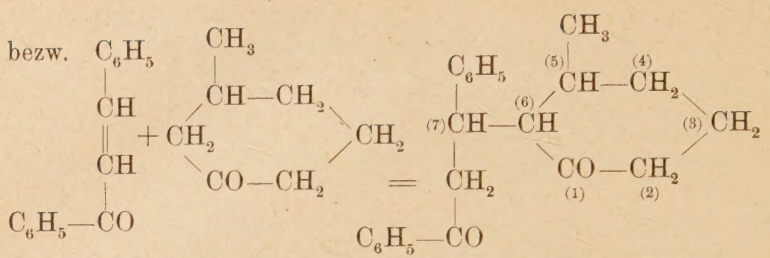
Heller[3]) bekam aus Benzalacetophenon und β-Methylcyklohexanon bei Gegenwart von Natronlauge folgende Verbindung:



7-Phenacyl-6-benzyl-3-methylcyklohexanon

[1]) Ber. 35, 1445.
[2]) Ber. 35, 3973.
[3]) Ber. 35, 1447.

bezw.



7-Phenacyl-6-benzyl-5-methylcyklohexanon.

Weiterhin gelang es Cruikshanks[1]) Cyklopentanon und β-Methylcyklohexanon auch an andere α-β-ungesättigte Carbonylverbindungen zu addieren, so lagerte er β-Methylcyklohexanon an Anisalacetophenon und Dibenzalaceton sowie Cyklopentanon an Benzalbenzoylessigester und Benzalacetessigester an.

Ferner vermehrte Striegler[2]) die Zahl der bekannten semicyklischen 1,5-Diketone durch Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon und an Anisalacetophenon sowie von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon.

Da von Ringketonen bisher nur die beiden genannten — Cyklopentanon und β-Methylcyklohexanon — zur Darstellung semicyklischer Diketone verwandt wurden, beauftragte mich Herr Professor Dr. Stobbe, zunächst das Additionsvermögen anderer cyklischer Ketone an α-β-ungesättigte Ketone zu studieren.

Ich wählte hierfür ein Terpenketon, das d-Fenchon, und das β-Methylcyklopentanon.

Diese Untersuchungen bilden den ersten und zweiten Teil der vorliegenden Abhandlung.

Im dritten Teile berichte ich über die Resultate, die ich bei einem eingehenden Studium eines der genannten semicyklischen 1,5-Diketone, des von Stobbe und Volland dargestellten 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanons, erlangt habe. Es hat sich gezeigt, daß dieses Diketon ebenso reaktionsfähig ist, wie die von Knoevenagel,[3]) J. Wislicenus[4]) und Rabe[5]) studierten acyklischen 1,5-Diketone.

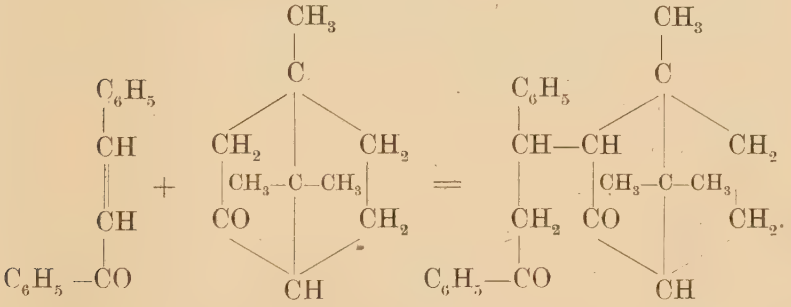
---

[1]) Cruikshanks, Diss., Leipzig 1904, S. 11 ff.
[2]) Striegler, Diss., Leipzig 1905, S. 20 ff.
[3]) Ber. 26, 440; Ann. 281, 25; 288, 321; 303, 323.
[4]) Ann. 302, 191.
[5]) Ann. 313, 129; 323, 83.

Theoretischer Teil.

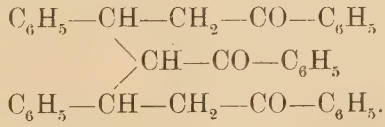
I.

a) Man konnte erwarten, daß bei der Einwirkung von d-Fenchon auf Benzalacetophenon ein semicyklisches 1,5-Diketon entstehen würde gemäß folgender Gleichung:



Eine solche Reaktion trat aber nicht ein. Fenchon blieb bei allen Versuchen unverändert, Benzalacetophenon wurde in anderer Weise umgewandelt.

Bei dem ersten Versuche wandte ich Natronlauge als Kondensationsmittel an. Ich erhielt hierbei das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon:



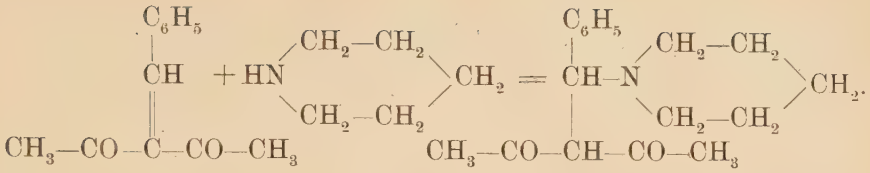
Seine Entstehung unter den obwaltenden Bedingungen ist leicht zu erklären, nachdem St. von Kostanecki und J. Tambos[1]) konstatierten, daß Benzalacetophenon auch ohne Zusatz von Acetophenon unter dem Einfluß alkalischer Mittel

[1]) Ber. 29, 1495.

sich in die beiden stereoisomeren Dibenzaltriacetophenone überführen läßt nach folgender Gleichung:

$$3\ C_6H_5—CH = CH—CO—C_6H_5 + H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5—CH—CH_2—CO—C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

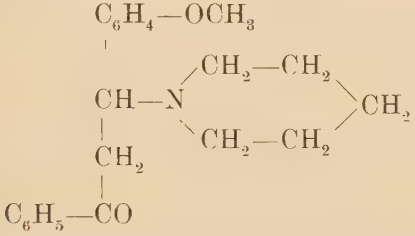


Dieser Körper zersetzt sich aber schon an freier Luft in Piperidin, Benzaldehyd und Benzaldiacetylaceton, worauf ich später noch einmal zurückkommen werde. Beständiger verhält sich die von mir dargestellte Verbindung, selbst gegen kaltes Wasser.

Ein dritter Versuch, Fenchon und Benzalacetophenon mittels Diäthylamin zu kondensieren, führte ebenfalls zu keinem Resultate. Die Ausgangsmaterialien blieben unverändert.

b) An Stelle des Benzalacetophenons versuchte ich Anisalacetophenon mit Fenchon in Reaktion zu bringen. Aber auch hierbei bildete sich kein 1,5-Diketon.

Daß ich bei Verwendung von Piperidin als Kondensationsmittel nicht das dem Piperidobenzylacetophenon analoge Piperidoanisylacetophenon



isolieren konnte, erklärt sich durch die große Zersetzlichkeit dieses Produktes.

Ich habe es mir selbst in einem Nebenversuche unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit aus den beiden Komponenten dargestellt. Es schmilzt bei 85—86°, ist äußerst unbeständig und zerfällt sehr leicht in Piperidin und Anisalacetophenon.

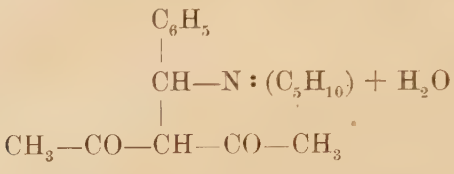
c) Bei dem Versuche, Benzalacetylaceton und Fenchon mit Piperidin zu kondensieren, erhielt ich wiederum kein semicyklisches 1,5-Diketon, sondern das von Knoevenagel[1]) aus Benzalacetylaceton und Acetylaceton dargestellte Benzaldiacetylaceton (Fp. 165°).

Fenchon war auch in diesem Falle nicht in Reaktion getreten.

Auch Ruhemann[2]) erhielt aus Benzalacetylaceton und Piperidin beim Stehen an der Luft das Benzaldiacetylaceton. Er erklärt den Vorgang, wie schon angedeutet wurde, folgendermaßen:

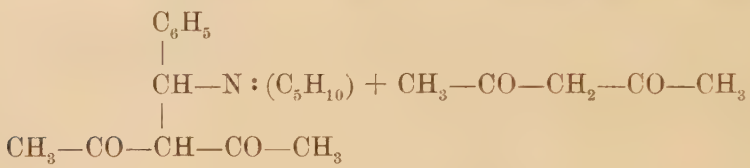
[1]) Ann. 281, 83.
[2]) Ruhemann, a. a. O.

Aus Benzalacetylaceton und Piperidin entsteht, wie oben beschrieben, das Piperidobenzylacetophenon. Auf dieses wirkt die feuchte Luft ein unter teilweiser Spaltung in Piperidin, Benzaldehyd und Acetylaceton:



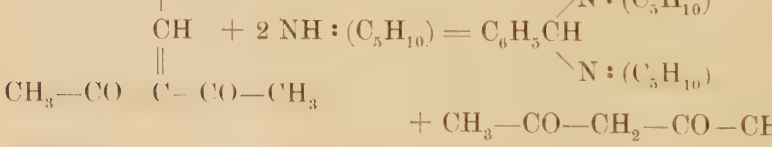
$$= C_5H_{10}NH + C_6H_5CHO + CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3.$$

Das eben entstandene Acetylaceton reagiert dann mit noch unverändertem Piperidobenzylacetophenon nach folgendem Schema:



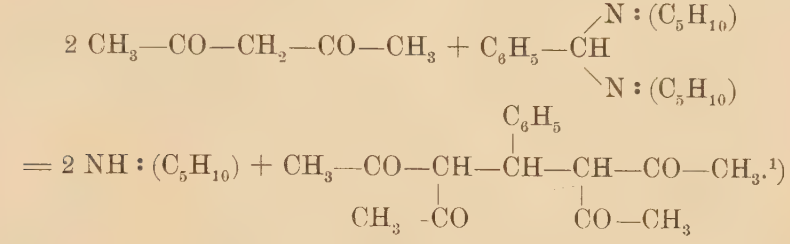
Hierbei ist die notwendige Voraussetzung der Zutritt von Luft. Aber auch ohne diese läßt sich die Bildung des Benzaldiacetylacetons erklären.

Knoevenagel[1]) bekam aus Benzalacetessigester und Diäthylamin den Benzaldiacetessigester. Ganz analog wie von ihm die intermediäre Bildung des Benzalbisdiäthylamids angenommen wird, läßt sich auch in meinem Falle die Entstehung des Benzaldipiperidids als Zwischenprodukt mutmaßen:



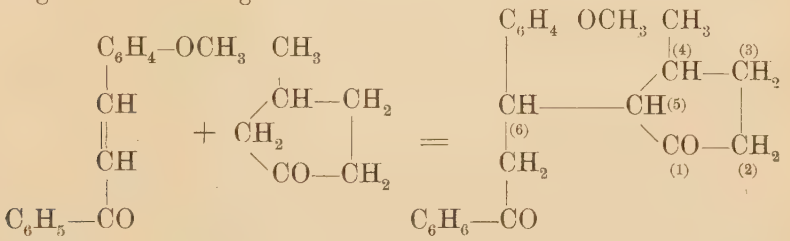
[1]) Ber. 31, 2775.

Ein Molekül dieses Benzaldipiperidids reagiert dann mit zwei Molekülen des Acetylacetons unter Bildung des Benzaldiacetylacetons und freien Piperidins:



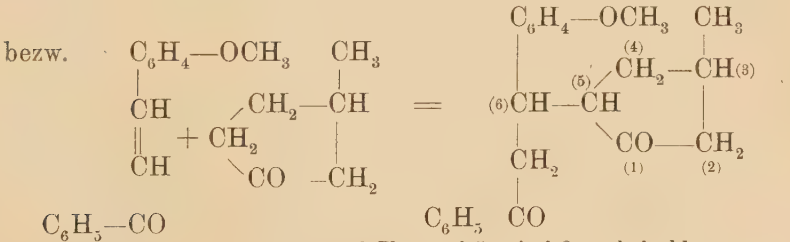
II.

Läßt man Anisalacetophenon auf β-Methylcyklopentanon einwirken, so lassen sich als Additionsprodukte zwei strukturverschiedene semicyklische 1,5-Diketone voraussehen gemäß folgenden Gleichungen:



6-Phenacyl-5-anisyl-4-methylcyklopentanon

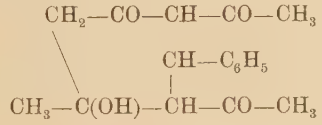
bezw.



6-Phenacyl-5-anisyl-3-methylcyklopentanon.

---

[1]) Nach der neueren Auffassung Rabes (Ann. 323, 111) soll das Benzaldiacetylaceton ein Cyklohexanolonderivat



sein.

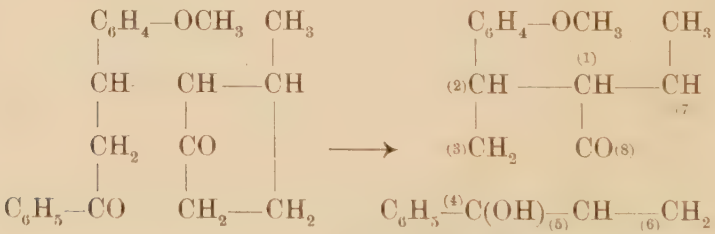
Der Versuch, die beiden Produkte mit Natronlauge zu kondensieren, verlief negativ. Ich erhielt hierbei nur eine harzige Masse, die sich nicht weiter verarbeiten ließ.

Kondensation dagegen trat ein, wenn an Stelle von Natronlauge Piperidin und Piperidincarbonat zur Einwirkung gelangten. Doch scheinen die Reaktionen in den beiden letzteren Fällen nicht ganz einheitlich zu verlaufen, da die entstehenden Produkte zum größten Teil sirupös sind. Außerdem bilden sich bei beiden Verfahren zum kleinen Teil verschiedene Körper.

Mittels der Piperidinmethode gewann ich außer dem zur Hauptsache entstehenden Sirup ein wahres semicyklisches 1,5-Diketon vom Schmelzpunkt 59—60° in allerdings äußerst geringer Ausbeute. Welche von den beiden oben genannten Formeln für dasselbe zutrifft, ließ sich nicht entscheiden. Den Beweis dafür, daß in der dargestellten Verbindung ein wahres Diketon vorliegt, bildet seine Überführung in ein Disemicarbazon (Fp. 181—183°).

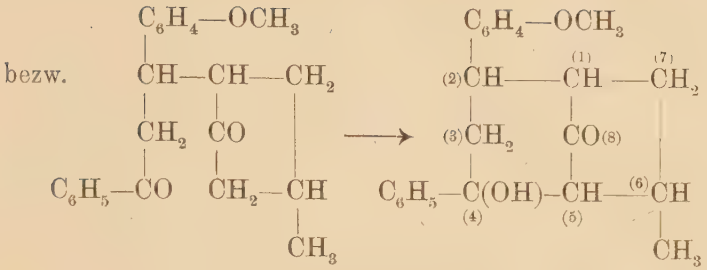
Auch der große sirupöse Anteil erwies sich als zur Hauptsache aus dem Diketon bestehend, da er das gleiche Disemicarbazon lieferte.

Bei dem Kondensationsverfahren mit Piperidincarbonat erhielt ich, wie schon oben erwähnt wurde, ebenfalls zur Hauptsache einen Sirup, der das genannte Disemicarbazon ergab. Nebenbei bekam ich aber nicht, wie bei der Piperidinmethode, das dem Disemicarbazon entsprechende Diketon (Fp. 59—60°), sondern ein dem Diketon isomeres Produkt (Fp. 109—110°), das aber nur ein Monosemicarbazon (Fp. 162—163°) lieferte. Wir haben es daher in dieser Verbindung nicht mit einem wahren Diketon, sondern mit einem bicyklischen Ketonalkohol zu tun, den man sich aus dem Diketon durch intramolekulare Aldolbildung abgeleitet denken kann:



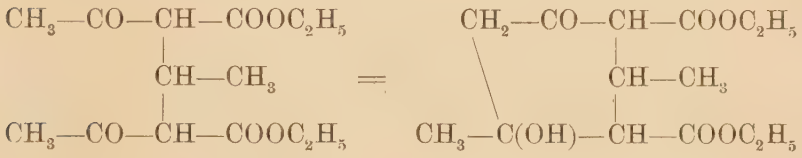
Bicyklo-[1,2,3]-2-anisyl-4-oxy-4-phenyl-7-methyl-8-ketooctan.[1])

[1]) Bezüglich der Nomenklatur dieser und der weiteren in der vorliegenden Abhandlung zu besprechenden bicyklischen Verbindungen vgl. Baeyer, Ber. 33, 3771.



Bicyklo-[1,2,3]-2-anisyl-4-oxy-4-phenyl-6-methyl-8-ketooctan.

Diese Auffassung entspricht derjenigen Rabes[1]), der annimmt, daß die acyklischen 1,5-Diketone, welche ein Methyl bezw. Methylen und ein Carbonyl in 1,6-Stellung besitzen in Ketonalkohole übergeführt werden können. Aus dem Äthylidendiacetessigester bekam er so ein Cyklohexanolonderivat:



Durch vorstehende Betrachtungen wird die Annahme, daß die Verbindung vom Schmelzpunkt 109—110° vielleicht ein stereoisomeres Diketon sein könne, hinfällig.

Daß etwa aus dem Diketon sein Strukturisomeres entstanden sein könnte, ist, abgesehen von den dagegen sprechenden Tatsachen, ausgeschlossen. Denn eine solche Wanderung der Methylgruppe (s. Strukturformeln S. 15) ist nicht denkbar.

Da, wie oben erwähnt wurde, die Ausbeute an kristallinischem wahren Diketon (Fp. 59—60°) äußerst gering war, hoffte ich größere Mengen von dem Produkte durch Zersetzung seines Disemicarbazons mit Salzsäure zu erlangen, analog wie Heller[2]) aus dem Disemicarbazon des 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon das Diketon selbst bekam. Dies war aber auffallenderweise nur zum Teil der Fall. Ich erhielt außer einem das Disemicarbazon liefernden Sirup den schon durch die Piperidincarbonatmethode gewonnenen Ketonalkohol (Fp. 109—110°).

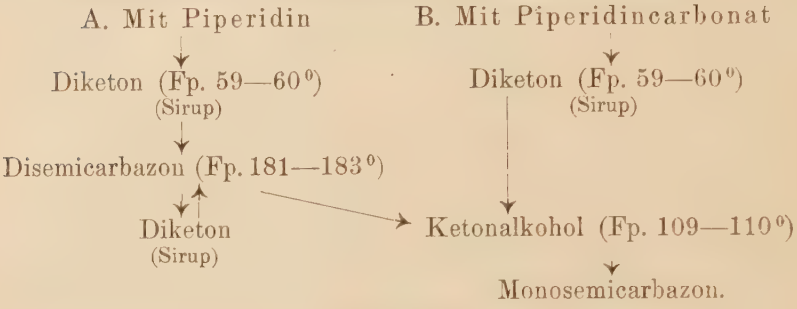
Die Salzsäure wird also wahrscheinlich umlagernd auf das primär entstehende Diketon gewirkt haben.

---

[1]) Ann. 323, 85 ff.
[2]) Ber. 35, 1446.

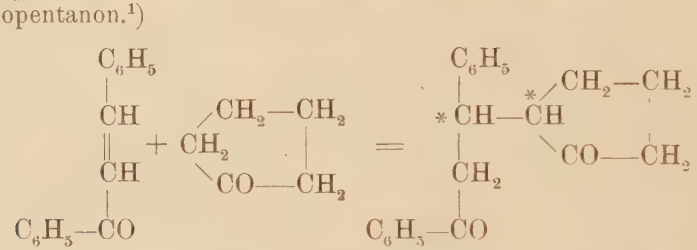
Über alle Reaktionen und Umlagerungen wird man sich am besten aus der folgenden Tabelle orientieren können:

Kondensationsprodukte
aus β-Methylcyklopentanon + Anisalacetophenon.



III.

Volland erhielt durch Addition von Cyklopentanon an Benzalacetophenon ein semicyklisches Diketon, das 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon.[1])



Als Kondensationsmittel verwandte er Diäthylamin. Ich fand, daß mit Piperidin die Reaktion in derselben glatten Weise erfolgte.

Das Diketon enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, die oben mit einem * bezeichnet sind.

„Körper mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen von der allgemeinen Formel Cabc—Cdef besitzen die Gruppendrehungsvermögen A und B, welche beide entweder in der Rechts- oder in der Links-Konfiguration vorhanden sein können. Es sind daher vier Kombinationen bezw. vier optische Isomere möglich, entsprechend den Bezeichnungen (+ A + B), (+ A — B), (— A + B), (— A — B). Von denselben besitzen je zwei, nämlich 1 und 4,

[1]) Ber. 35, 3973.

sowie 2 und 3 gleiche Drehungsvermögen. Es können daher nur 1 und 4, sowie 2 und 3 miteinander inaktive Stoffe erzeugen.“[1])

Da wir von optisch inaktivem Material ausgegangen sind, fällt die Entstehung von vier optisch aktiven Körpern außer Rechnung, wohl aber bleibt die Möglichkeit der Existenz von zwei optisch inaktiven Körpern oder racemischen Gemischen bestehen.

Es gelang aber, in der Reaktionsmasse sowohl in derjenigen mit Diäthylamin als auch in der mit Piperidin bereiteten nur ein einziges Diketon aufzufinden.

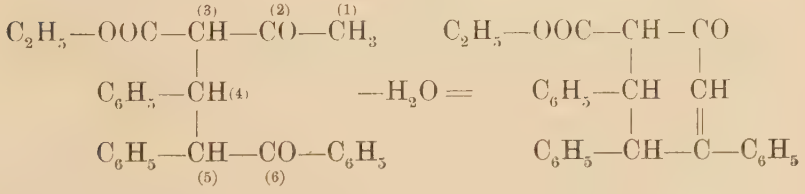
Das semicyklische Diketon verhält sich in jeder Beziehung als ein wahres 1,5-Diketon. Schon Stobbe[2]) stellte das Disemicarbazon dieser Verbindung dar.

Gegenüber Piperidin verhält sie sich vollkommen indifferent. Diese Base wurde vielfach von Rabe[3]) angewandt, um intermediär gebildete 1,5-Diketone, die eine Carbonyl- und eine Methyl- bezw. Methylengruppe in 1,6-Stellung besitzen, in Ketonalkohole überzuführen. Das Diketon erweist sich demnach als äußerst beständig, da es keine Umlagerung erleidet, obwohl es Carbonyl und Methylen in 1,6-Stellung enthält.

Eigenartig ist das Verhalten der Verbindung gegenüber Brom und Diphenylhydrazin. So sind vier ihrer Wasserstoffatome leicht durch Brom substituierbar. Doch gelang es nicht, ein einheitliches Bromprodukt zu erhalten.

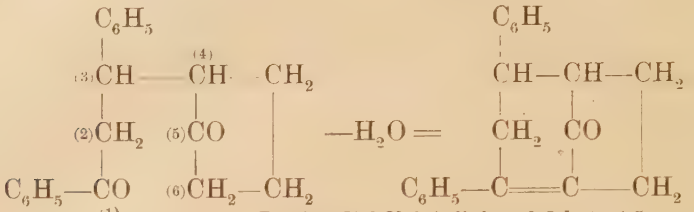
Mit Diphenylhydrazin liefert das Diketon verharzte Produkte.

Es ist bekannt, daß 1,5-Diketone, die in 1,6-Stellung ein Carbonyl und ein Methyl oder Methylen besitzen, äußerst leicht unter Ringschluß ein Molekül Wasser abspalten. So gelang es Knoevenagel[4]), den verschiedensten 1,5-Diketonen durch Behandlung mit Salzsäure ein Molekül Wasser unter Bildung von ungesättigten Ringverbindungen zu entziehen, z. B. bekam er aus dem Desoxybenzoinbenzalacetessigester folgendes Produkt:



[1]) Vgl. Hantzsch, Grundriß der Stereochemie, 1904, S. 19.
[2]) Ber. 35, 1446.
[3]) Ann. 323, 83; vgl. S. 17.
[4]) Ann. 281, 37; 288, 322.

Analog würde der Verlauf der Wasserabspaltung bei vorliegendem Diketon folgender sein:

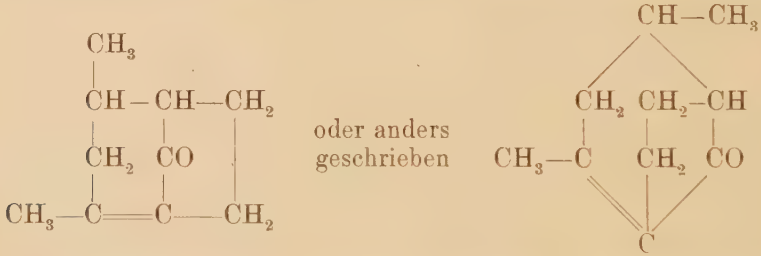


Bicyklo-[1,2,3]-2,4-diphenyl-8-keto-4,5-Δ-octen.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkte nun auf das Diketon garnicht ein, wohl aber gasförmige Salzsäure in absolut-alkolischer Lösung.

Das erhaltene Ketoocten war von weißgrauer Farbe (Fp. 123°) und addierte leicht Brom, wie es seine ungesättigte Natur erfordert. Als Monoketon lieferte es glatt ein Semicarbazon (Fp. 203°).

Noch in einer anderen Hinsicht ist die entstandene bicyklische Verbindung interessant. Würde man sich die beiden Phenylgruppen durch Methylgruppen ersetzt denken, so würde ein Körper folgender Art entstehen:

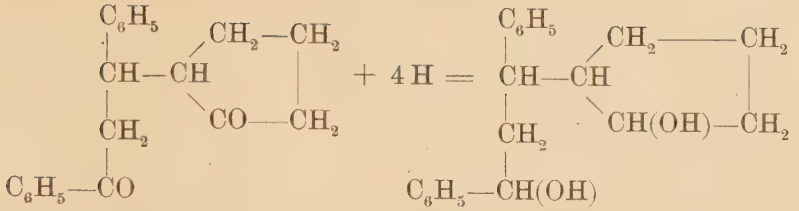


Wir hätten es alsdann mit einem Terpenketon von der Formel $C_{10}H_{14}O$ zu tun.

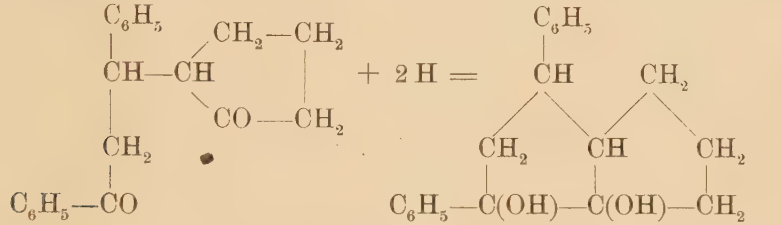
Gelänge es daher, durch entsprechend abgeänderte Ausgangskörper ein Ketoocten herzustellen, in dem die Phenylgruppen des gefundenen durch Methylgruppen substituiert sind, so würde man auf diese Weise zu künstlichen Terpenketonen gelangen.

Schon Volland[1]) hat das Diketon mit Natriumamalgam reduziert. Er erhielt aber nicht, wie man erwarten sollte, ein disekundäres Glykol:

[1]) Volland, Diss., Leipzig 1903, S. 20 und 44.



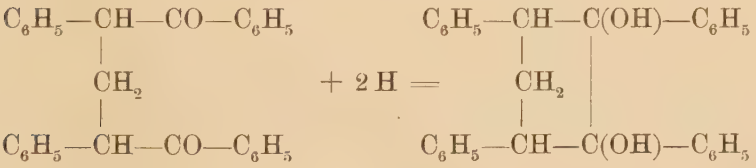
sondern analag der Pinakonbildung das ditertiäre Glykol des Diphenyl-bis-cyklopentans:



Bicyklo-[0,3,3]-2,4-diphenyl-4,5-dioxy-octan.

Die Reaktion ist also ganz analog derjenigen der acyklischen 1,5-Diketone, welche J. Wislicenus und seine Schüler Pusch[1]), Kuhn, Carpenter und Newman[2]) studiert haben.

Carpenter erhielt z. B. aus dem 1,3-Diphenyl-1,3-Dibenzoylpropan bei der Reduktion durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff ein ditertiäres Glykol (Pinakon):



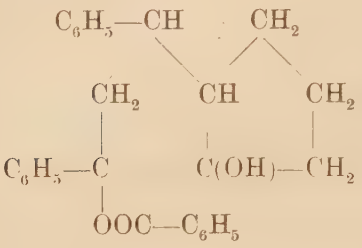
Das zuerst von Volland dargestellte Glykol bezw. Pinakon liefert auch unter mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen kein Semicarbazon. Die für diese Verbindung angegebene Strukturformel dürfte somit als sicher anzusehen sein.

Um aber die Anwesenheit der beiden Hydroxylgruppen direkt nachzuweisen, versuchte ich Doppelester des Pinakons zu gewinnen und ließ zu diesem Zwecke Benzoylchlorid und m-Nitrobenzoylchlorid darauf einwirken. Hierzu wählte ich die Claisensche

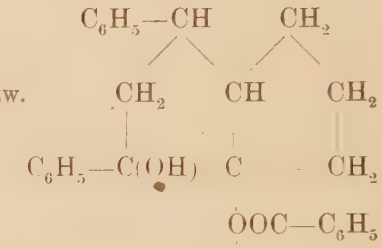
[1]) Ber. 28, 2102.
[2]) Ann. 302, 215 ff.

Pyridinmethode[1]), die sich ausgezeichnet bewährte. Bei der Acylierung mittels m-Nitrobenzoylchlorid ist sie meines Wissens überhaupt noch nicht angewandt worden, da in diesem Falle die Schotten-Baumannsche Methode der Behandlung mit Alkalihydraten statthatte.

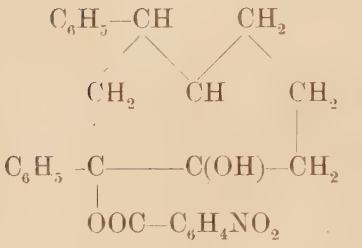
Auffallenderweise gelang es aber bei allen diesen Versuchen niemals, Doppelester zu erhalten, sondern immer nur das Monobenzoat und das Mono-m-nitrobenzoat in gut kristallisierenden Formen:



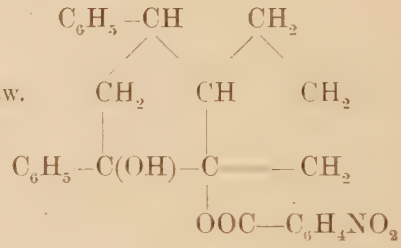
bezw.



und

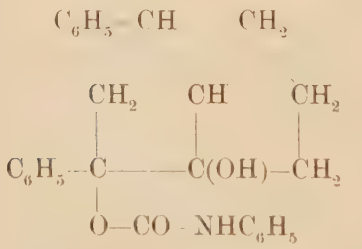


bezw.

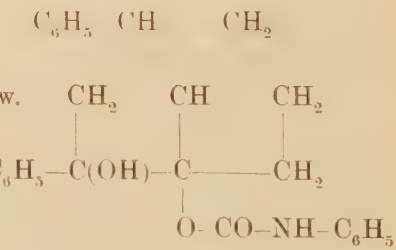


Die zweite Hydroxylgruppe entzieht sich also der Reaktion.

Auch überschüssig zugesetztes Phenylisocyanat, dieses typische Reagenz auf Hydroxylgruppen, bildet mit dem Pinakon nur ein Monourethan

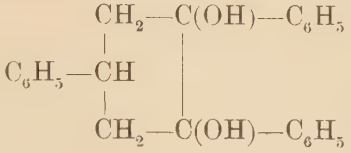


bezw.



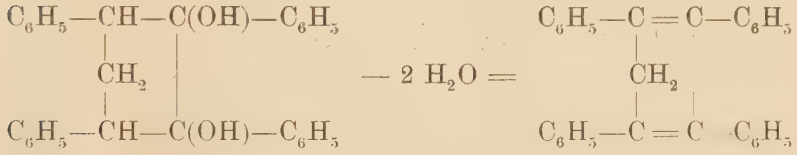
[1]) Claisen und Hoffmann, Ann. 291, 106—111; Erdmann, Ber. 31, 356; Einhorn, Ann. 301, 96.

Ganz ähnlich lieferte das von Newman untersuchte Triphenylcyklopentandiol



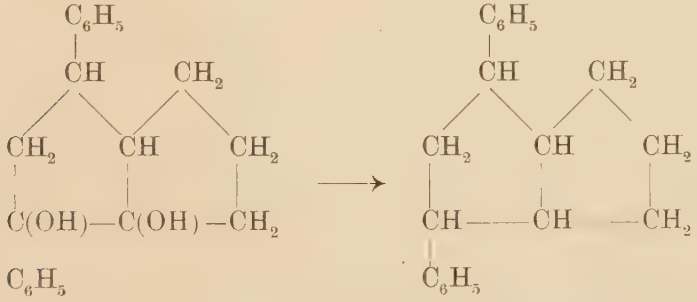
zur Hauptsache nur ein Monourethan.[1])

Carpenter und Newman[2]) gelang es, ihren Pinakonen durch Behandlung mit rauchender Salzsäure, vornehmlich aber mit schmelzender Oxalsäure Wasser zu entziehen und sie in ungesättigte Kohlenwasserstoffe überzuführen. So erhielt Carpenter aus dem Tetraphenylcyklopentandiol das Tetraphenylcyklopentadiën:



Leider versagten bei mir diese Methoden. Ich bekam ganz verharzte Produkte.

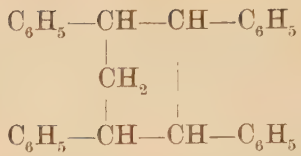
Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor glaubte ich, das Pinakon in einen Kohlenwasserstoff umwandeln zu können.



J. Wislicenus und seine Schüler wandten diese Methode mit günstigem Erfolge an. Z. B. bekam Carpenter[3]) aus dem oben erwähnten Tetraphenylcyklopentandiol das Tetraphenylcyklopentan:

---

[1]) Newman, Diss., Leipzig 1898, S. 10.
[2]) Ann. 302, 231.
[3]) Ann. 302. 228.

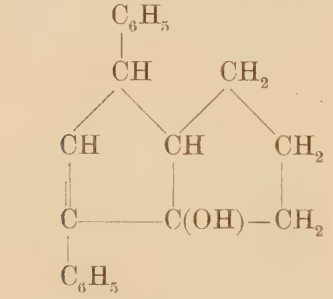


Die erwartete Reaktion trat in meinem Falle nicht ein; vielmehr erhielt ich bei wiederholten Versuchen, bei denen die Temperatur verschieden hoch war, immer nur ein öliges Reaktionsprodukt, aus dem sich nur einmal kristallinische Massen abschieden. Die Analysen der Reaktionsprodukte lieferten Werte, die auf eine Formel $C_{20}H_{20}O$ paßten. Der Vorgang läßt sich also durch die Gleichung

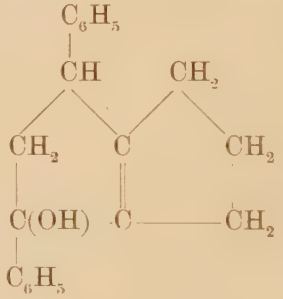
$$\underset{\text{(Pinakon)}}{C_{20}H_{22}O_2} = C_{20}H_{20}O + H_2O$$

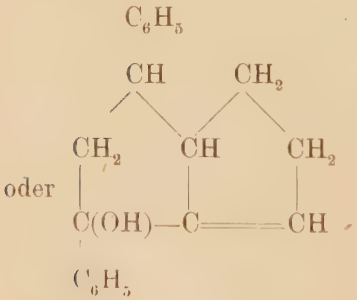
ausdrücken. Es hatte keine Reduktion stattgefunden, sondern eine intramolekulare Wasserabspaltung.

Da nun Newman und Carpenter ebenfalls eine solche anhydrisierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure beobachtet haben, indem es z. B. Carpenter gelang, das auf S. 23 genannte Tetraphenylcyklopentadien aus dem Tetraphenylcyklopentandiol ganz im Sinne der dort genannten Gleichung durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor darzustellen, war es wahrscheinlich, daß die neue Verbindung eine der folgenden Formeln habe:

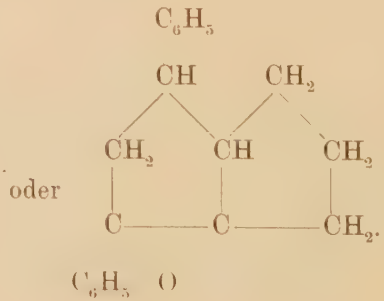


oder





oder



Da der entstandene Anhydridkörper Brom nicht addiert und er sich somit nicht als ungesättigt erweist, bleibt die vierte der genannten Formeln für ihn am wahrscheinlichsten. Semicarbazid wirkt auf die Verbindung nicht ein.

Denkt man sich in ihr die beiden Phenylgruppen durch Methylgruppen ersetzt, wie dies schon beim oben beschriebenen Ketooctен geschah, so erhält man die Kampferformel $C_{10}H_{16}O$.

Daß das Produkt in enger Beziehung zu einem Terpenkörper steht, beweist ferner die Tatsache, daß seine alkoholische Lösung, vornehmlich aber das bei der Reaktion zur Hauptsache entstehende Öl einen intensiven und charakteristischen aromatischen Geruch besitzt.

Bei Versuchen, das Diketon mit Jodwasserstoff und Phosphor in Eisessiglösung direkt zu reduzieren, gelangte ich wider Erwarten zu einem ditertiären Glykol (Pinakon), Fp. 113°, dessen Analysenwerte zwar vollkommen mit denen des bereits beschriebenen übereinstimmen, das sich aber sonst in seinen Eigenschaften von diesem erheblich unterscheidet.

Das Vorhandensein einer Carbonylgruppe konnte auch bei diesem Körper nicht nachgewiesen werden, da Semicarbazid darauf nicht einwirkte.

Wir sind somit gezwungen, das durch Reduktion in saurer Lösung entstandene Pinakon als das Stereoisomere des früher hergestellten anzusehen.

Schon früher gelang es J. Wislicenus und zweien seiner Schüler, Pusch[1]) und Carpenter[2]), durch Abänderung der Reduktionsmethode die Pinakone acyklischer 1,5-Diketone in zwei stereoisomeren Modifikationen darzustellen.

So konstatierte Carpenter, daß bei der Reduktion des 1,3-Diphenyl-1,3-Dibenzoylpropans[3]) zwei stereoisomere Pinakone entstehen, je nachdem man in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam oder in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reduziert. Im ersteren Falle gewann er beide, in letzterem nur das eine der beiden Pinakone.

Besonders interessant war es nun, daß auch mein semicyklisches Diketon bei der Reduktion in essigsaurer Lösung mit Jodwasserstoff und Phosphor nur das eine, bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam nur das andere Pinakon lieferte, ohne daß ich in jedem der beiden Fälle auch nur Spuren der stereoisomeren Verbindung konstatieren konnte.

---

[1]) Ber. 28. 2102.
[2]) Ann. 302. 223; Diss., Leipzig 1898, S. 13.
[3]) vgl. S. 21.

Durch ihr chemisches Verhalten sind die beiden Pinakone scharf von einander geschieden. Während das Pinakon (Fp. 142 bis 143°), wie oben beschrieben, mit Benzoylchlorid und m-Nitrobenzoylchlorid wohlkristallisierte Monoester liefert, gelang es mir nicht, ein beständiges Benzoat bezw. m-Nitrobenzoat des Isopinakons (Fp. 113°) zu erhalten. Nachgewiesen wurde zwar, daß Benzoylchlorid auf diese Verbindung einwirkt, doch zersetzt sich das entstandene Reaktionsprodukt äußerst leicht.

Eigentümlich ist das Verhalten beider Körper gegenüber Brom. Während das Isopinakon sich diesem gegenüber vollkommen indifferent verhält, addiert das Pinakon zuerst Brom, gibt dies aber nach kurzer Zeit schon wieder ab. Zweifellos hat das Brom auf die Verbindung in irgend welcher Weise chemisch eingewirkt.

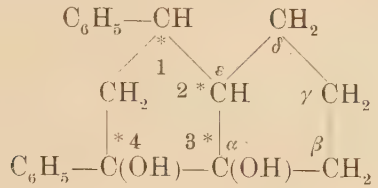
Während das Pinakon bei der Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor den oben beschriebenen Anhydridkörper liefert, ist das Isopinakon, da es aus dem Diketon direkt durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor gewonnen wird, nicht weiter reduzierbar und ebensowenig in einen Anhydridkörper überführbar.

Im folgenden habe ich zur Orientierung die wichtigsten Eigenschaften der beiden Pinakone in einer Tabelle einander gegenübergestellt.

	Pinakon	Isopinakon
Schmelzpunkt	142—143°	113°
Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure	Rotfärbung mit blauer Fluoreszenz.	Sehr schwache Gelbfärbung.
Verhalten gegen Brom	Addiert Brom, um es nach wenigen Augenblicken wieder abzugeben.	Indifferent.
Esterbildung	Liefert beständige Monoester.	Liefert keine beständigen Ester.
Verhalten gegen Jodwasserstoff und Phosphor	Spaltet ein Molekül Wasser ab.	Ist beständig.

Weiterhin bleibt die Frage zu beantworten, wie sich die Stereoisomerie der beiden Pinakone erklären läßt und wieviel Stereoisomere überhaupt im vorliegenden Falle erwartet werden können.

Die Formel des Pinakons



besitzt vier asymmetrische Kohlenstoffatome (mit * bezeichnet).

Hantzsch[1]) faßt die Eigenschaften von Verbindungen mit n-asymmetrischen Kohlenstoffatomen und unsymmetrischer Struktur folgendermaßen zusammen:

„Körper mit n-asymmetrischen Kohlenstoffatomen und unsymmetrischer Struktur lassen 2^n Isomere voraussehen, deren jedem ein Spiegelbild-Isomeres von entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen entspricht."

In unserem Falle liegen vier asymmetrische Kohlenstoffatome vor mit unsymmetrischer Struktur. Es wären demnach $2^4 = 16$ Stereoisomere zu erwarten. Da wir es aber nicht mit optisch aktiven Verbindungen zu tun haben, sondern nur mit inaktiven Körpern bezw. racemischen Gemischen der Spiegelbild-Isomeren, reduziert sich die Zahl der möglichen Fälle zunächst auf die Hälfte $= 8$.

Oben wurde betont,[2]) daß von den beiden theoretisch möglichen stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketonen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen nur eins aufgefunden wurde. Wären also bei der Reduktion eines Gemisches beider theoretisch möglichen Diketone acht isomere Pinakone zu erwarten, so können bei der Reduktion des einen einzigen nur die Hälfte oder vier Pinakone entstehen.

Alle diese Erwägungen gelten aber nur für Verbindungen, deren Formel eine kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome enthält. Die Formel des Pinakons vergegenwärtigt uns ein bicyklisches System. Für cyklische Systeme gelten aber besondere stereochemische Anschauungen:

„Ein Vergleich der Konfigurationsformeln aliphatischer und cyklischer Verbindungen lehrt, daß in den Verbindungen mit cyklischer Struktur die zu den asymmetrischen Kohlenstoffatomen gehörigen Gruppen in ihrer gegenseitigen räumlichen Lage unveränderlich fixiert sind, während dies bei kettenförmiger Konstitution, infolge der gegenseitigen freien Drehbarkeit der beiden asymmetrischen Kohlenstoffsysteme nicht der Fall ist."[3])

[1]) Hantzsch, a. a. O. S. 20.
[2]) vgl. S. 19.
[3]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 117.

In unserm Falle sind es die beiden Fünfringe, deren gegenseitige räumliche Lage unabänderlich fixiert ist und zwar aus folgenden Gründen:

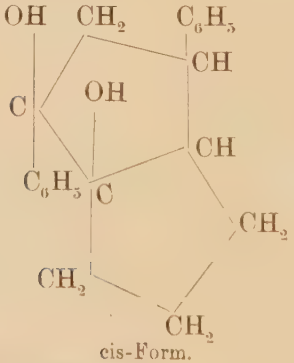
Ich bezeichne die vier asymmetrischen Kohlenstoffatome mit 1,2,3,4.[1]) Die asymmetrischen Atome 1 und 2 sind bereits im ursprünglichen Diketon vorhanden. Die gegenseitige Lage ihrer vier Valenzen im Raume ist bereits dort vollkommen festgelegt. Sie kommen daher für freie Drehbarkeit nicht mehr in Frage. Ferner ist durch den Fünfring $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$, wie durch die fixierte Lage der Kohlenstoffatome 1 und 2, die Ebene des bicyklischen Systems unabänderlich festgelegt.

Als neu hinzu kommen im Pinakon die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome 3 und 4. Kohlenstoff 3 ist mit drei seiner Valenzen an beiden Ringen beteiligt, deren räumliche Lage dadurch unverrückbar ist. Anders sind die Verhältnisse beim Kohlenstoff 4. Er besitzt zwei Gruppen, OH und C_6H_5, die ihre räumliche Lage gegenseitig vertauschen können, ohne daß die Anordnung an den beiden Ringen geändert würde.

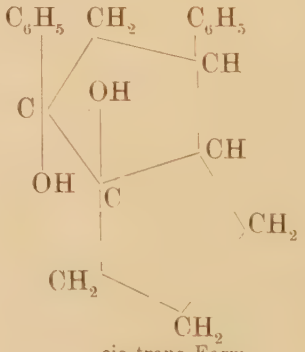
Auf Grund dieser theoretischen Betrachtung gelangen wir zu dem Schlusse, daß in unserm Falle tatsächlich nur zwei stereoisomere Pinakone existieren können, deren Verschiedenheit allein durch die räumliche Lage der Gruppen OH und C_6H_5 an Kohlenstoff 4 bedingt ist. Da ich in der Tat nur zwei Pinakone gefunden habe, ist damit die Zahl der möglichen Stereoisomeren erschöpft.

Im folgenden werde ich versuchen eine Konfigurationsbestimmung der beiden Pinakone auszuführen.

Stellt man sich die Formel des Pinakons räumlich vor, so erkennt man, daß die Gesetze der cis-trans-Isomerie Geltung haben. So können wir uns denken, daß die beiden OH-Gruppen in einem Falle auf derselben Seite der Ringebene, im anderen Falle auf entgegengesetzten Seiten zu liegen kommen.



cis-Form.



cis-trans-Form.

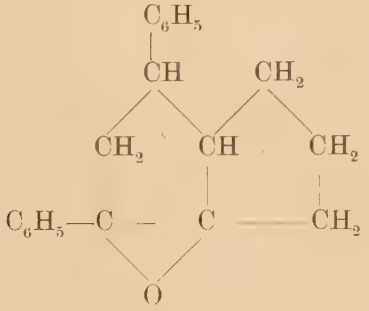
[1]) Vgl. S. 27.

In dem ersten Falle der cis-Form, wo sich die beiden OH-Gruppen auf einer Seite befinden, würde eine gegenseitige Verkettung der beiden Gruppen unter Wasserabspaltung äußerst leicht denkbar sein, im andern Falle der cis-trans-Form, wo die beiden OH-Gruppen auf entgegengesetzten Seiten der Ringebene liegen, wäre eine Wasserabspaltung zwischen den beiden Gruppen unmöglich oder wenigstens sehr erschwert.

Da nun das Pinakon (Fp. 142—143°), mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelt, einen Anhydrokörper liefert, so haben wir für dieses mit großer Wahrscheinlichkeit die cis-Form anzusetzen.

Das Isopinakon (Fp. 113°) entsteht erst aus dem Diketon, wie oben gesagt wurde, durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor, ist also das Endprodukt der Reaktion. Eine Bildung eines Anhydrokörpers findet hier nicht statt. Wir können daher mit ebenso großer Wahrscheinlichkeit diesem Isopinakon die cis-trans-Form zusprechen.

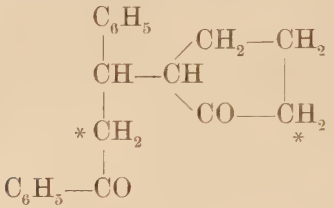
Gleichzeitig haben wir auf diese Weise eine weitere Stütze gewonnen für die oben gemachte Annahme, daß die Strukturformel des aus dem Pinakon durch Wasserabspaltung entstandenen Körpers folgende ist:



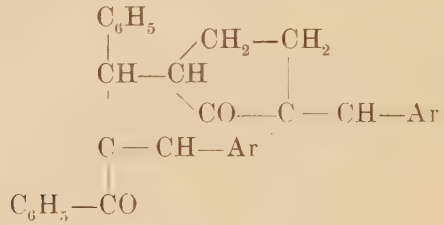
Würde aus dem Pinakon einer der drei oben genannten[1]) ungesättigten Anhydrokörper entstanden sein, so wäre nicht einzusehen, warum nicht auch das Isopinakon einen solchen liefert, da die Bedingungen bei ihm die nämlichen sind. Gelten aber die vorstehenden Erörterungen, so kann eben das Isopinakon kein Anhydroprodukt bilden, wohl aber das Pinakon, und zwar nur ein solches der angegebenen Struktur.

[1]) S. 24.

Das 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon



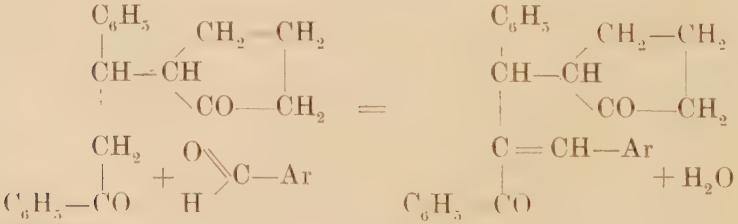
besitzt zwei Methylengruppen (*), die je einer Carbonylgruppe benachbart sind. So konstituierte Verbindungen reagieren äußerst leicht mit aromatischen Aldehyden unter Wasseraustritt und unter Bildung ungesättigter Verbindungen.[1]) Man müßte daher erwarten, daß aus dem obigen Diketon Verbindungen folgender Formel



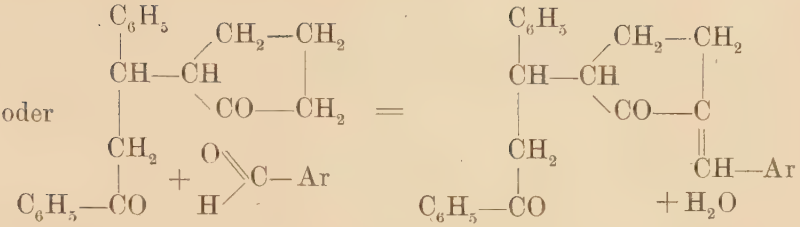
entstehen würden.

Als Aldehyde verwandte ich Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal. Als Kondensationsmittel diente 10%ige Natronlauge. Die Ausbeuten waren in allen Fällen fast quantitativ.

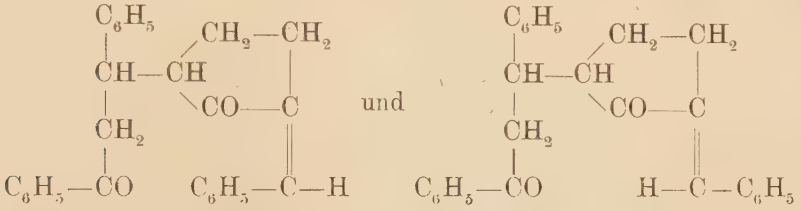
Alle drei Aldehyde reagieren gleichartig, aber immer so, daß nur die eine der beiden Methylengruppen sich beteiligt. Ich erhielt also immer nur Monoarylderivate. Es blieb daher die Frage offen, ob das Methylen der Seitenkette oder des Ringes in Reaktion träte. Man hatte folgende zwei Möglichkeiten:



[1]) Vgl. Vorländer, Ber. 29, 1840.

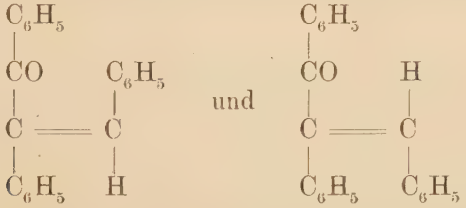


Nach den Lehren der Stereochemie ließen sich je zwei geometrische Isomere der ungesättigten Kondensationsprodukte erwarten. Angenommen, daß z. B. die Benzalgruppe sich am Ringe befände, würden folgende zwei Stereoisomere möglich sein.



In der Tat gelang es mir, bei allen drei Kondensationsprodukten die betreffenden zwei Stereoisomeren zu isolieren.

Stobbe,[1]) Niedenzu und später Wilson[2]) haben solche stereoisomere α-β-ungesättigte Ketone einfacherer Konstitution, z. B. die beiden ungesättigten stereoisomeren Benzaldesoxybenzoïne



eingehender untersucht. Sie haben gezeigt, daß sie sich durch Insolation oder Kochen der jodhaltigen Lösungen gegenseitig in einander überführen lassen.

Es lag daher nahe, daß auch ich bei den von mir dargestellten ungesättigten Ketonen eine gegenseitige Umlagerung zu erforschen versuchte. Gewählt wurden dafür die beiden Benzaldiketone, das gelbe Benzaldiketon A (Fp. 104—106°) und das weiße Benzaldiketon B (Fp. 143—144°).

---

[1]) Ber. 34, 3897.
[2]) Wilson, Diss., Leipzig 1905.

Das gelbe Keton A ließ sich sowohl durch mehrstündiges Kochen seiner $^1/_{10}$ % Jod enthaltenden Benzollösung wie durch mehrwöchiges Belichten seiner jodhaltigen Benzollösung zum größeren Teile in das weiße Keton B überführen. Auch durch Belichten des Ketons im trockenen Zustand trat schon eine Umlagerung ein. Das Jod als Kontaktsubstanz ist somit nicht unbedingt nötig, beschleunigt aber die Reaktion.

Bei den mit dem weißen Keton B ausgeführten Versuchen ließ sich nur eine sehr geringe Menge des Ketons A konstatieren, und zwar nach dem Kochen seiner jodhaltigen Lösung.

Aus diesen Versuchen ist mit Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß das niedrigschmelzende gelbe Benzaldiketon die unbeständigere, das hochschmelzende weiße die beständigere Verbindung ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse herrschen bei den von Niedenzu hergestellten stereoisomeren Benzaldesoxybenzoïnen wie bei den von Wilson untersuchten Piperonaldesoxybenzoïnen. Auch dort waren die weißen hochschmelzenden Verbindungen beständiger als die niedrigschmelzenden farbigen Isomeren.

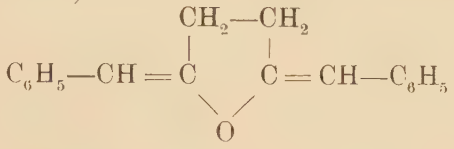
Die von mir gefundene Tatsache, daß der größere Teil des ursprünglich entstehenden Kondensationsproduktes aus der unbeständigen gelben Verbindung bestand, stimmt ebenfalls mit den sonst gemachten Erfahrungen überein. Denn bei einer Reaktion, bei welcher zwei sich gegenseitig umlagernde Verbindungen gleichzeitig entstehen können, bildet sich in der Regel zur Hauptsache die unbeständigere, zum kleinen Teil die beständigere Modifikation.

Mit den beiden stereoisomeren Anisaldiketonen und den beiden Piperonylidendiketonen habe ich Umlagerungsversuche nicht angestellt, doch ist sicher anzunehmen, daß sich diese in analoger Weise vollziehen würden. Bei der Anisalverbindung war ebenfalls die hochschmelzende die weiße, obwohl hier auch die niedrigschmelzende fast farblos war.

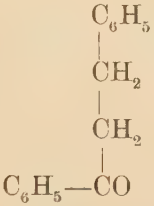
Entsprechend der Tatsache, daß der Piperonylidenkomplex eine tiefere Farbnuance hervorruft wie die Benzal- und die Anisalgruppe, waren auch die beiden Piperonylidendiketone gelb gefärbt: auffallend war nur, daß in diesem Falle die hochschmelzende Verbindung dunkelgelb, die niedrigschmelzende aber nur schwachgelb ist.

Oben ließ ich die Frage offen, ob der Aldehyd mit dem Methylen der Kette oder des Ringes unter Wasseraustritt reagiert. Um dies zu entscheiden, suchte ich zunächst festzustellen, welcher von den beiden Atomkomplexen, Ring und Seitenkette, empfänglicher sei, mit Aldehyden zu reagieren.

Läßt man auf Cyklopentanon, in dem der Carbonylgruppe zwei Methylengruppen benachbart sind, Benzaldehyd mittels Natronlauge als Kondensationsmittel einwirken, so entsteht momentan das Dibenzalcyklopentanon:[1])

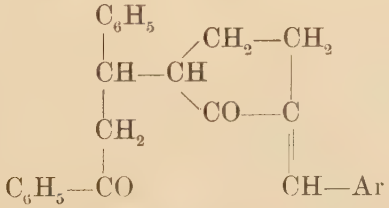


Bei einem Versuche, wo ich auf Benzylacetophenon



Benzaldehyd unter ganz den gleichen Bedingungen einwirken ließ, gelang es mir nicht, die Benzalverbindung dieses Körpers zu erhalten.

Aus der leichten Reaktionsfähigkeit von Cyklopentanon und dem trägen Verhalten von Benzylacetophenon ließ sich vermuten, daß der Aldehyd mit dem Methylen des Pentanonringes in Reaktion getreten sei, und daß wir es daher mit folgender Strukturformel zu tun hätten:



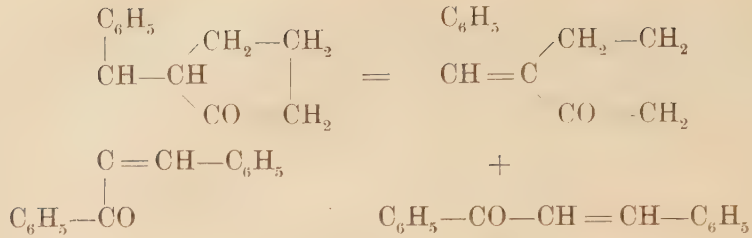
Außer diesem Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Konstitutionsformel der Aldehydverbindungen des Diketons gelang es mir noch, einen direkten Beweis zu erbringen.

Ich ging von folgenden Betrachtungen aus:

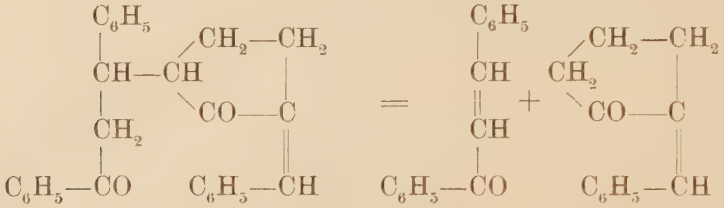
Für den Fall, daß sich die Benzalgruppe an der Seitenkette befände, würde das Benzaldiketon bei der Destillation wahrscheinlich folgende Spaltung erleiden:

---

[1]) Vorländer, Ber. 29, 1837.



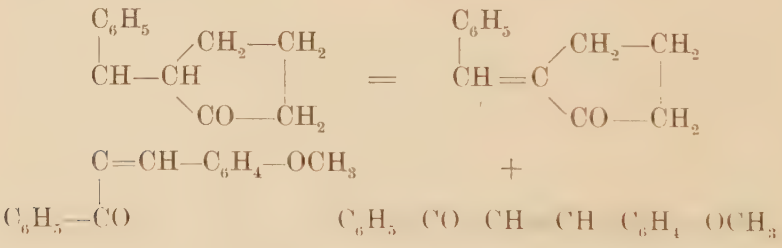
oder falls die Benzalgruppe am Ringe säße, die folgende:



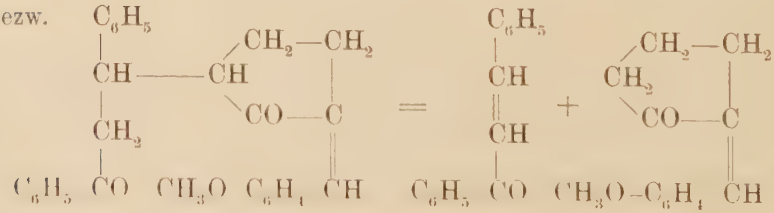
Es würde demnach in beiden Fällen Benzalacetophenon und Monobenzalcyklopentanon entstehen.

Eine Aufklärung der Konstitution wäre somit durch Untersuchung des Destillationsproduktes des Benzaldiketons nicht zu erwarten.

Anders liegen die Verhältnisse beim Anisaldiketon. Die Spaltung durch Destillation würde sich voraussichtlich wie folgt vollziehen:

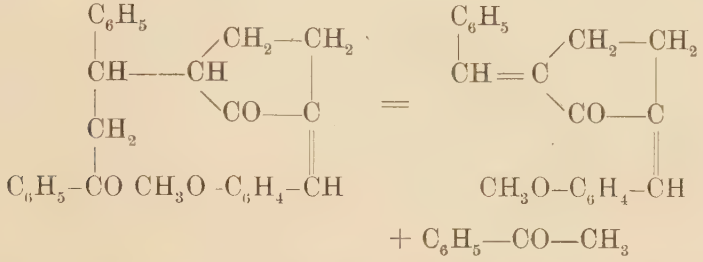


bezw.

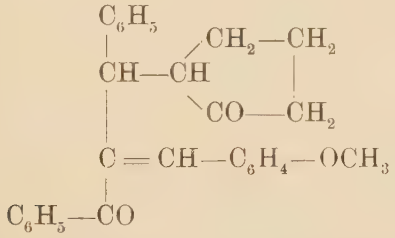


Es würde also im ersten Falle Anisalacetophenon und Monobenzalcyklopentanon, im zweiten Falle Benzalacetophenon und Monoanisalcyklopentanon entstehen.

Entgegen meinen Erwartungen trat nun bei der Destillation des Anisaldiketones keine Spaltung in diesem Sinne ein, sondern dieselbe verlief in ganz anderer Weise:

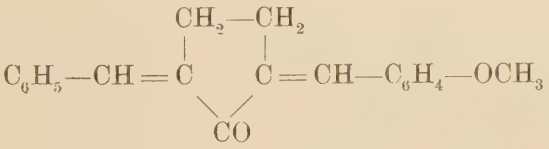


Als Destillat erhielt ich Acetophenon, im Rückstand befand sich Benzalanisalcyklopentanon. Die Ausbeute an Acetophenon war fast die theoretische. Würde sich der Anisalrest an der Seitenkette befunden haben, so wäre die Abspaltung von Acetophenon unmöglich gewesen, wie dies leicht einzusehen ist:



Hierdurch ist auch die Konstitution sämtlicher Verbindungen, die semicyklische 1,5-Diketone mit aromatischen Aldehyden eingehen, aufgeklärt, denn man darf mit Sicherheit annehmen, daß alle Aldehyde gleichartig mit den Diketonen reagieren werden.

Es wurde soeben gesagt, daß bei der Destillation des Monoanisaldiketones ein Benzalanisalcyklopentanon



entstehe.

Diese Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt worden, und es ist mir somit gelungen, auf dem Umwege über das Diketon

zu einem unsymmetrisch substituierten Cyklopentanonderivat zu kommen[1])

Das von mir hergestellte Benzalanisalcyklopentanon ist eine zweifach ungesättigte Verbindung. Es lassen sich daher bei ihm vier, bei symmetrisch substituierten Cyklopentanonderivaten dagegen nur drei geometrische Isomere erwarten.

Während nun von sämtlichen bekannten Verbindungen dieser Gruppe bisher immer nur eine Modifikation aufgefunden worden ist, war es mir möglich, aus dem Destillationsrückstand der beiden Monoanisaldiketone nicht nur ein Benzalanisalcyklopentanon, sondern drei untereinander stereoisomere zu isolieren. Von den theoretisch zu erwartenden vier Isomeren würde demnach nur noch eines fehlen.

Zur Hauptsache erhielt ich bei meinen Versuchen das gelbe Benzalanisalcyklopentanon I (Fp. 152—153°), daneben ein dunkelgelbes Isomeres II (Fp. 146—147°) und ein weiteres gelbes Isomeres III (Fp. 206—207°). Durch ihre Kristallformen sind die Isomeren scharf von einander geschieden. Aus dem niedrigschmelzenden Monoanisaldiketon waren hauptsächlich die beiden tiefer schmelzenden Isomeren I und II, aus dem hochschmelzenden Keton das Isomere III entstanden.

Als ungesättigte Verbindungen addieren alle drei Brom.

Es wurde von mir beobachtet, daß die Brom-Chloroformlösung bei wiederholtem Hineinstreuen von festem Keton dunkelrot gefärbt wurde. Ich vermute, daß Spuren von Bromwasserstoff diese Reaktion hervorrufen. Wir haben es hier wahrscheinlich mit Additionsprodukten von Bromwasserstoff an das ungesättigte Keton zu tun, deren Studium sich in letzter Zeit besonders Vorländer[2]) gewidmet hat, der z. B. das farbige Dibenzalcyklopentanondihydrochlorid und das farbige Dibenzalacetondihydrobromid untersuchte.

Alle drei doppelt ungesättigten Ketone lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit höchst charakteristischer Farbe: die beiden Ketone I und III liefern eine Rotviolettfärbung, während Keton II eine Karmoisinrotfärbung zeigt.

---

[1]) Symmetrische Derivate cyklischer Ketone sind in großer Zahl bekannt. So erhielt z. B. Vorländer 1896 (Ber. 29, 1837) aus Benzaldehyd und Cyklopentanon das oben erwähnte Dibenzalcyklopentanon, Wallach (Ber. 29, 1595) im selben Jahre in analoger Weise das Dibenzalmethylpentanon, das Dibenzalmethylhexanon und das Dibenzalsuberon.

Von aliphatischen Ketonen sind sowohl symmetrische wie unsymmetrische Derivate bekannt, z. B. vom Aceton. Das Benzalpiperonalaceton wurde zuerst von Kostanecki (Ber. 31, 726), das Benzalanisalaceton und das Benzalfurfuralaceton zuerst von Baeyer (Ber. 35, 3022) dargestellt.

[2]) Ber. 36, 1473; 37, 3364.

Das bei 189° schmelzende Dibenzalcyklopentanon und das bei 212° schmelzende Dianisalcyklopentanon[1]) geben mit konzentrierter Schwefelsäure verschiedene Färbungen, das erstere eine gelbrote, das letztere eine violette.

Das von mir aufgefundene Benzalanisalcyklopentanon III (Fp. 206—207°) steht also in bezug auf seine Konstitution, seinen Schmelzpunkt und die Farbe der Schwefelsäurelösung in der Mitte zwischen den beiden Vorländerschen Verbindungen.

Weiterhin könnte man schließen, daß es möglich sein müßte, durch Destillation der beiden Monobenzaldiketone ein oder zwei Stereoisomere des Dibenzalcyklopentanons darzustellen, die einen tieferen Schmelzpunkt aufweisen als die bisher allein dafür bekannte Verbindung.

---

[1]) Vorländer, Ber. 29. 1837.

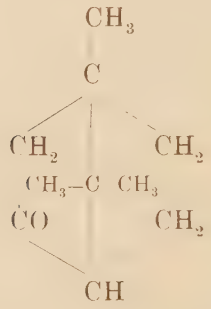
Experimenteller Teil.

I.

Versuche, das d-Fenchon mit *a-β*-ungesättigten Ketonen zu kondensieren.

a) d-Fenchon und Benzalacetophenon.

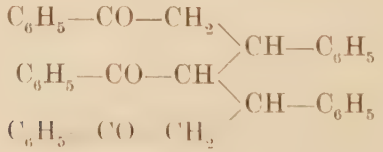
Darstellung des d-Fenchons.[1])



200 g der bei 190—195° siedenden Fenchelölfraktion werden mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt. Sobald lebhafte Reaktion eingetreten, unterbricht man die Wärmezufuhr, gießt in Wasser, wäscht das Öl mit Natronlauge, reinigt es im Dampfstrom und bringt es in einer Kältemischung zum Erstarren. Nach Abgießen der Mutterlauge stellt die Kristallmasse reines Fenchon vom Schmelzpunkt 5—6° und Siedepunkt 192—193° dar.

1. Versuch mittels Natronlauge.

Gewinnung des Dibenzaltriacetophenons.



[1]) Wallach, Ann. 263, 130.

15 g (1 Mol.) Fenchon und 20 g (1 Mol.) Benzalacetophenon wurden in 90%igem Alkohol gelöst und 15 g 40%ige Natronlauge hinzugefügt. Die Lösung wurde bald rötlich und schließlich schwarzrot. Nach einigen Tagen schieden sich Kristalle ab, die bei 170—200° schmolzen. Mehrmals aus Alkohol und dann aus Ligroin umkristallisiert zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 195—197°. Die Analyse lieferte folgende Werte:

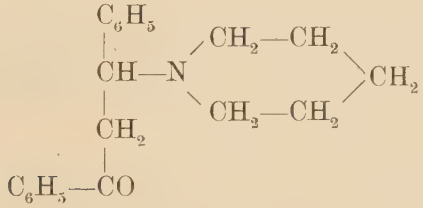
I: 0,1500 g Substanz gaben 0,4670 g CO_2 und 0,0850 g H_2O
II: 0,1575 g „ „ 0,4886 g CO_2 „ 0,0880 g H_2O

Berechnet für $C_{38}H_{32}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 85,02 %	84,91 %	84,60 %
H = 6,03 %	6,35 %	6,26 %
O = 8,95 %	—	

Es hatte sich somit nicht das erwartete Diketon gebildet (berechnet für $C_{25}H_{28}O_2$: C = 83,33 %; H = 7,78 %), auch war das Fenchon überhaupt nicht in Reaktion getreten, sondern es war unter dem kondensierenden Einfluß der Natronlauge aus Benzalacetophenon das Dibenzaltriacetophenon entstanden. Seine Eigenschaften stimmen mit den von St. v. Kostanecki[1]) angegebenen überein. So liefert es bei der Destillation Benzalacetophenon und Acetophenon. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es die für 1,4',7 Triketone typische intensive Rotfärbung.

2. Versuch mittels Piperidin ohne Lösungsmittel.

Gewinnung des Piperidobenzylacetophenons.



6 g (1 Mol.) Fenchon und 8 g (1 Mol.) Benzalacetophenon wurden erwärmt bis völlige Lösung eingetreten, dann ca. 80 Tropfen Piperidin hinzugegeben und das Ganze mehrere Stunden auf dem Wasserbade belassen. Die gelbrote Flüssigkeit blieb darauf einige Tage in Kältemischung. Allmählich schied sich ein Kristallbrei ab, der bald das ganze Gefäß erfüllte. Das Rohprodukt schmolz bei 85—87° und war in fast allen Lösungsmitteln schon in der

[1]) Ber. 29, 1495.

Kälte löslich. Am besten gelang das Umkristallisieren aus Ligroin. Ich erhielt so weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Nach längerem Stehen an der Luft nahm das Produkt einen schwachen Piperidingeruch an. Seine alkoholische Lösung zeigte schwach basische Eigenschaften.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1500 g Substanz gaben 0.4515 g CO_2 und 0,1050 g H_2O
II. 0,1652 g „ „ 0,4958 g CO_2 „ 0,1190 g H_2O
III. 0,5095 g „ „ 21,4 ccm N bei 18° und 735 mm

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{20}H_{23}ON$:	I.	II.	III.
C = 81,84 %	82,09 %	81,85 %	—
H = 7,92 %	7,85 %	8,07 %	—
N = 4,79 %	—	—	4,69 %

Es war also nicht das gesuchte Diketon, sondern das Piperidobenzylacetophenon entstanden, ohne daß Fenchon in Reaktion getreten wäre.

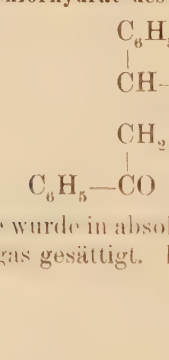
Längere Zeit auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt, spaltet sich das Piperidobenzylacetophenon glatt in Benzalacetophenon und Piperidin.

Der nach längerem Stehen an der Luft auftretende Piperidingeruch rührt von beginnender Zersetzung her. In kaltem Wasser unlöslich, zersetzt sich die Verbindung naturgemäß in heißem. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie unter zitronengelber Färbung.

Gewinnung des Piperidobenzylacetophenons ohne Zusatz von Fenchon.

Ich löste ca. 2 g Benzalacetophenon in 1 g Piperidin auf. Die Lösung ging äußerst schnell von statten. Nach einigen Minuten schieden sich aus der vollkommen farblosen Flüssigkeit einige weiße Kristalle ab und in wenigen Augenblicken war alles erstarrt. Die entstandene Verbindung erwies sich als vollkommen identisch mit der eben beschriebenen.

α) Das Chlorhydrat des Piperidobenzylacetophenons.



1 g der Base wurde in absolut-ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Es erfolgte die sofortige Abscheidung

eines weißen kristallinischen Salzes, das bei 123—124° schmolz. Es ist löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Äther.

0,1807 g Substanz gaben 0,0785 g AgCl

Berechnet für $C_{20}H_{23}ON \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl = 10,75 %	10,74 %.

β) **Das Pikrat des Piperidobenzylacetophenons.**

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, so erfolgt eine Ausscheidung des kristallinischen, prächtig zitronengelben Pikrats, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 86—88° schmilzt.

0,2010 g Substanz lieferten 19,1 ccm N bei 16° und 750 mm

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_8N_4$:	Gefunden:
N = 10,75 %	10,92 %.

3. Versuch mittels Piperidin in alkoholischer Lösung.

6 g (1 Mol.) Fenchon und 8 g (1 Mol.) Benzalacetophenon wurden in der gerade hinreichenden Menge Alkohols gelöst und mit Piperidin versetzt. Das Ganze blieb bei Zimmertemperatur stehen. Eine Ausscheidung fand nicht statt. Erst beim partiellen Abdunsten des Alkohols schied sich ein helles Produkt ab, das aus Ligroin umkristallisiert sich als mit dem Piperidobenzylacetophenon identisch erwies.

4. Versuch mittels Diäthylamin.

15 g Fenchon und 20 g Benzalacetophenon wurden geschmolzen und 100 Tropfen Diäthylamin hinzugegeben. Nach einiger Zeit schied sich ein Kristallbrei ab, der als unverändertes Benzalacetophenon (Fp. 56) erkannt wurde.

d-Fenchon und Benzalacetophenon ließen sich also auf keine Weise kondensieren.

b) d-Fenchon und Anisalacetophenon.[1])

1. Versuch mittels Piperidin.

7 g (1 Mol.) Fenchon und 10 g (1 Mol.) Anisalacetophenon wurden unter Zusatz von Piperidin einige Stunden erhitzt und dann in einer Kältemischung belassen. Das Ganze erstarrte alsbald zu einem Kristallbrei, der als unverändertes Anisalacetophenon (Fp. 77—78°) erkannt wurde.

[1]) Anisalacetophenon wurde in der von Cruikshanks beschriebenen Weise dargestellt. Cruikshanks, Diss., Leipzig 1904, S. 44.

Da bei dem analogen Kondensationsversuche von Benzalacetophenon, Fenchon und Piperidin das Piperidobenzylacetophenon entstanden war, ich aber in diesem Falle kein Additionsprodukt aus Anisalacetophenon und Piperidin erhielt, stellte ich mir die Frage, ob ein solches überhaupt darstellbar und verfuhr daher folgendermaßen: Ich löste ca. 2 g Anisalacetophenon in 1 g Piperidin auf. Die Lösung vollzog sich ganz bedeutend träger als bei dem Versuche mit Benzalacetophenon. Während dort wenige Augenblicke genügten, bedurfte es hier etwa zehn Minuten. Eine vollkommen klare Lösung erhielt ich überhaupt nicht. Die Lösung erstarrte ferner nicht wie jene nach wenigen Minuten, sondern erst nach ungefähr einem Tage. Das weiße, aus Ligroin umkristallisierte Reaktionsprodukt schmolz bei 85—86°. Die Verbindung ist äußerst unbeständig im Vergleich zu dem Piperidobenzylacetophenon. Schon nach kurzem Stehen an der Luft spaltet sie sich in Anisalacetophenon und Piperidin. Es ist somit zweifellos, daß wir es hier mit dem Piperidoanisylacetophenon zu tun haben.

Da sich in diesem Falle die Bildung des Additionsproduktes ganz bedeutend träger vollzieht als diejenige des Piperidobenzylacetophenons, und überdies das Produkt sehr unbeständig ist, so klärt sich auch die Erscheinung auf, daß bei dem Kondensationsversuche mit Benzalacetophenon, Fenchon, Piperidin jenes Additionsprodukt entstanden, während bei dem analogen Kondensationsversuch mit Anisalacetophenon keine Reaktion in diesem Sinne eingetreten war.

2. Versuch mittels Natronlauge.

Äquimolare Mengen von Fenchon und Anisalacetophenon, in 90%igem Alkohol gelöst, wurden mit 40%iger Natronlauge versetzt. Allmählich fand eine Dunkelfärbung statt und nach Verlauf von Monaten schied sich eine kleine Menge eines nicht weiter zu untersuchenden Harzes ab.

Auch Anisalacetophenon und d-Fenchon waren also nicht zur Kondensation zu bringen.

c) d-Fenchon und Benzalacetylaceton.

Darstellung des Benzalacetylacetons.[1])

$$CH_3—CO—\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}H—CO—CH_3$$

[1]) Knoevenagel, Ber. 31, 2775.

Äquimolare Mengen Benzaldehyd und Acetylaceton wurden mit Piperidin versetzt und mehrere Tage in Kältemischung belassen. Hierauf wurde das Piperidin entfernt und das rückständige Öl im Vakuum fraktioniert. Sdp. 179—181° bei 15 mm.

1. Kondensationsversuch mit Piperidin in alkoholischer Lösung.

Bildung des Benzaldiacetylacetons.

$$CH_3—CO—CH—CO—CH_3$$
$$\quad\quad\quad

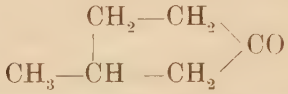
Kristallbrei ab, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine weiße Verbindung lieferte, die bei 165° schmolz und mit dem oben erhaltenen Benzaldiacetylaceton identisch war.

Es gelang somit nicht, d-Fenchon an α-β-ungesättigte Ketone unter Bildung eines semicyklischen 1,5-Diketons zu addieren.

II.

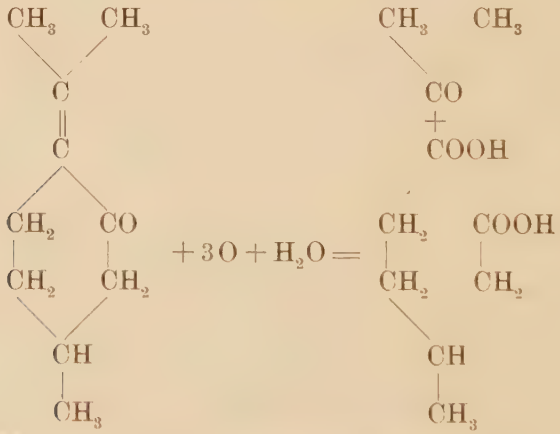
Anlagerung von β-Methylcyklopentanon an Anisalacetophenon.

1. Das β-Methylcyklopentanon.



Das β-Methylcyklopentanon wurde mit einigen Abweichungen nach dem von Wallach[1]) und seinen Schülern ausgearbeiteten Verfahren hergestellt und zwar folgendermaßen:

Durch wiederholte fraktionierte Destillation des spanischen Poleyöles im Vakuum isolierte ich daraus einen bei 101—103° unter 18 mm Druck siedenden Anteil, der aus nahezu reinem Pulegon bestand. Aus 250 g Poleyöl erhielt ich davon ca. 150 g. Zur Oxydation des Pulegones wurden je 50 g des Ketones mit 100 g Kaliumpermanganat und 3,5 Liter Wasser 6—7 Stunden von der Maschine geschüttelt. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:



[1]) Ber. 25, 3515; W. Borsobe, Diss., Göttingen, S. 37.

Es entsteht also β-Methyladipinsäure und Aceton.

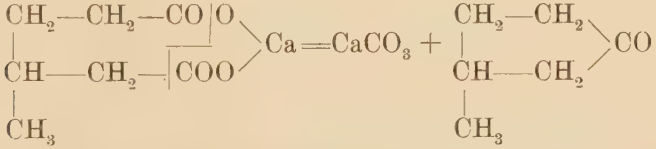
Nach beendigter Reaktion wurde die Flüssigkeit durch die Pankalsche Zelle abfiltriert, auf dem Wasserbade eingeengt, mit einer Mischung von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 g Wasser angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindunsten des getrockneten ätherischen Auszuges hinterblieb die β-Methyladipinsäure als eine bräunliche Kristallmasse. Aus 150 g Pulegon bekam ich 100 g Methyladipinsäure.

Diese wurden in 300 g Wasser eingetragen, zu der Lösung 100 g feines Calciumoxyd gegeben und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft.

Das so erhaltene Kalksalz wurde pulverisiert, mit 200 g Natronkalk innig gemengt und in Portionen zu je 50 g destilliert.

Zu diesem Zwecke hatte ich eine auf der einen Seite durch einen Pfropfen verschlossene, auf der anderen Seite nach unten ausgezogene Röhre, die durch die Flammen eines Verbrennungsofens erhitzt wurde, an einen Kühler angeschlossen. Die Bildung und Destillation des β-Methylpentanons ging auf diese Weise sehr ruhig und glatt von statten, während die Destillation aus einer Retorte ziemlichen Schwierigkeiten begegnete.

Die Spaltung des β-methyladipinsauren Kalks geschieht in folgendem Sinne:



Aus 100 g β-Methyladipinsäure gewann ich 30 g rohes Keton, das nach wiederholtem Fraktionieren 15 g reines, bei 142 –144° siedendes β-Methylcyklopentanon lieferte.

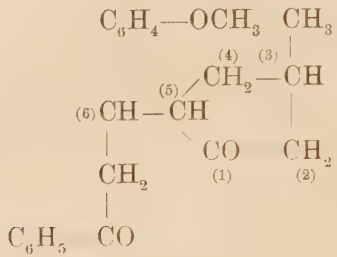
2. Kondensation von β-Methylcyklopentanon und Anisalacetophenon.

a) Mittels Natronlauge.

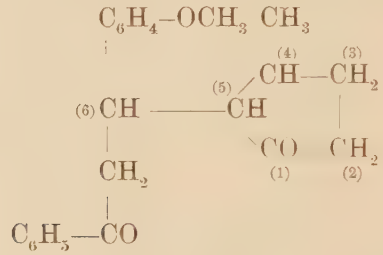
4 g (1 Mol.) β-Methylpentanon und 8 g (1 Mol.) Anisalacetophenon wurden in der erforderlichen Menge 90%igen Alkohols gelöst und mit 5 g 40%iger Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich bald dunkler, schied aber selbst nach mehreren Monaten nichts ab. Auf Zusatz von Wasser wurde eine geringe Menge einer schwarzbraunen harzigen Masse gefällt, die sich nicht näher untersuchen ließ.

b) Mittels Piperidin.

Gewinnung des 6-Phenacyl-5-anisyl-3-methylcyklopentanons:



bezw. des 6-Phenacyl-5-anisyl-4-methylcyklopentanons:



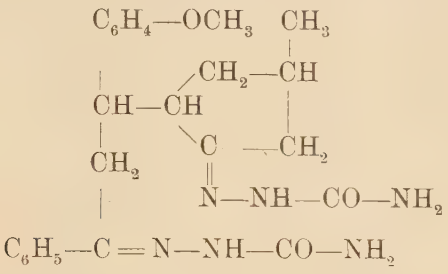
Ein Gemisch von 4 g β-Methylcyklopentanon und 8 g Anisalacetophenon wurde mit 50 Tropfen Piperidin versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

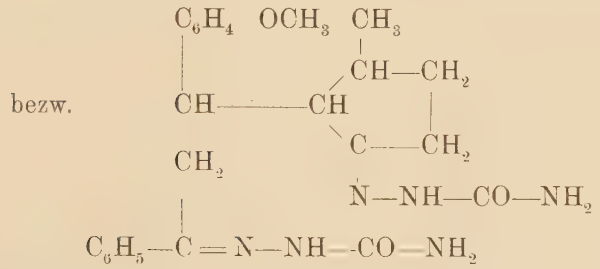
Ich erhielt einen dunkelroten Sirup, der nach Verlauf von mehreren Monaten nicht erstarrte und der auch durch Anwendung verschiedener Flüssigkeiten nicht kristallisierte. Er wurde daher in einem Wasserdampfstrome destilliert, um ihn von etwa vorhandenen überschüssigen, nicht in Reaktion getretenen Methylpentanon zu befreien. Aber auch jetzt blieb die Reaktionsmasse sirupös.

Erst nach Verlauf von fast zwei Jahren hatte sich aus dem Sirup eine feste Verbindung ausgeschieden, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 59 – 60° schmolz und mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung lieferte. Leider besaß ich von dem reinen Körper nicht genügend, um Analysen anzustellen.

Daß diese Verbindung tatsächlich das erwartete Diketon war, und daß der bei der Kondensation entstandene Sirup zur Hauptsache dieses Diketon enthielt, lehrt folgender Versuch:

Darstellung des Disemicarbazons des 6-Phenacyl-5-anisyl-3(4)-methyl-cyklopentanons.





5 g des Sirups wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 5 g (3 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 5 g (3 Mol.) Kaliumacetat, in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden Chlorkalium wurde abfiltriert. Schon nach einem Tage hatten sich reichliche Mengen eines voluminösen Körpers ausgeschieden, der, aus Alkohol umkristallisiert, bei 181—183° unter Zersetzung schmolz.

Die schwer verbrennbare Substanz lieferte leidlich stimmende Werte für das Disemicarbazon:

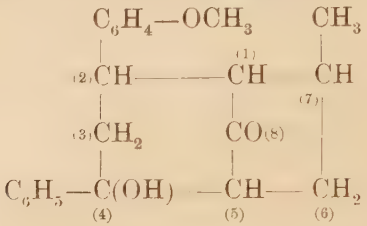
I. 0,1528 g Substanz gaben 0,3545 g CO_2 und 0,0893 g H_2O
II. 0,0820 g „ „ 13,45 ccm bei 752 mm und 20°.

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_3N_6$:	Gefunden: I.	II.
C — 63,92 %	63,27 %	—
H = 6,73 %	6,55 %	—
N = 18,70 %	—	18,57 %.

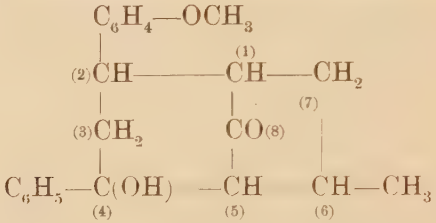
In gleicher Weise ließ ich auch auf das feste Diketon Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat einwirken. Schon nach kurzer Zeit erhielt ich die von 181—183° schmelzenden Kristalle des beschriebenen Disemicarbazons.

c) Mittels Piperidincarbonat.

α) **Darstellung des Ketonalkoholes oder Gewinnung des Bicyklo-[1,2,3]-2-anisyl-4-oxy-4-phenyl-7-methyl-8-ketooctans:**



bezw. des Bicyklo-[1,2,3]-2-anisyl-4-oxy-4-phenyl-6-methyl-8-ketooctans:



5 g (1 Mol.) β-Methylpentanon wurden mit 11 g (1 Mol.) Anisalacetophenon einige Zeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, dann mit 4 g frisch bereitetem Piperidincarbonat versetzt und das Ganze hierauf solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis nach dem Kühlstellen ein Auskristallieren von Anisalacetophenon nicht mehr statthatte.

Im Verlauf von einigen Tagen erhärtete die schwerflüssig gewordene Masse unter Rotfärbung. Nach einigen Wochen wurde der sirupöse, bei weitem größere Anteil von dem entstandenen Brei abfiltriert und das erhaltene Rohprodukt mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung schmolz alsdann bei 109—110°.

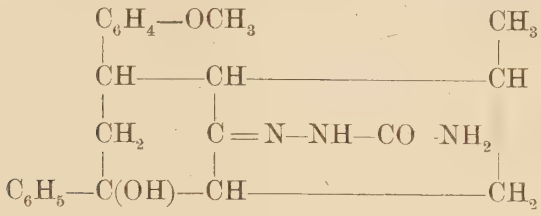
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1712 g Substanz lieferten 0,4930 g CO_2 und 0,1075 g H_2O
II. 0,1690 g „ „ 0,4850 g CO_2 „ 0,1086 g H_2O.

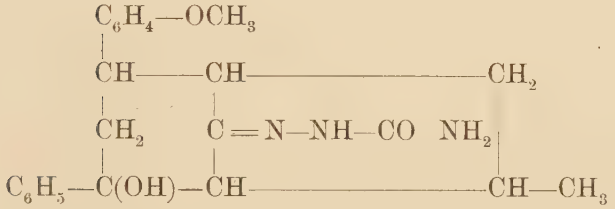
Berechnet für $C_{22}H_{24}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 78,52 %	78,54 %	78,27 %
H = 7,21 %	7,04 %	7,20 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr schwer in leichtsiedendem Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie unter Orangegelbfärbung.

Darstellung des Semicarbazons des Ketonalkoholes.



bezw.



1 g der Verbindung wurde in der erforderlichen Menge absoluten Alkohols gelöst und mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorkaliums ließ ich die klar bleibende Lösung mehrere Tage stehen. Nach Hinzugabe von Wasser schied sich ein weißes Produkt aus, das, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 162—163° schmolz.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1050 g Substanz gaben 0,2715 g CO_2 und 0,0660 g H_2O
II. 0,0908 g „ „ 8,6 ccm bei 25,5° und 752,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{27}O_3N_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,16 %	70,52 %	—
H = 6,93 %	7,05 %	—
N = 10,71 %	—	10,55 %.

Einwirkung von Benzaldehyd auf den Ketonalkohol.

0,5 g (1 Mol.) des Ketonalkoholes wurde in ca. 10 g absoluten Alkoholes gelöst, 0,5 g (3 Mol.) Benzaldehyd und 0,5 g Natronlauge (10 %ig) hinzugegeben. Es erfolgte eine Gelbfärbung der Lösung und nach einiger Zeit schied sich ein gelbes Öl aus, das weder durch Eiskühlung, noch durch Anwendung verschiedener Flüssigkeiten zum Erstarren zu bringen war.

β) **Untersuchung der sirupösen Mutterlauge.**

Der bei der Kondensation mit Piperidincarbonat zur Hauptsache entstehende rote Sirup wurde durch Wasserdampfdestillation von dem nicht mit in Reaktion getretenen Methylpentanon befreit, und alsdann ein Teil davon mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in der gleichen Weise behandelt, wie dies früher mit dem vermittels Piperidin gewonnenen Sirup geschah. Ich erhielt so das schon oben beschriebene Disemicarbazon (Fp. 181—183°).

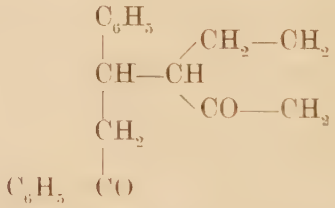
3. Spaltung des Disemicarbazons durch Salzsäure.

2 g des Disemicarbazons wurden mit wenig konzentrierter Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Verbindung unter Gelbfärbung in ein zähes Öl übergegangen war. Beim Erkalten schied sich ein kristallinischer Körper ab, der von dem anhaftenden zähflüssigen Öle befreit wurde. Die Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 109—110° und erwies sich als mit dem Ketonalkohol identisch. Aus 2 g Disemicarbazon gewann ich fast 0,5 g Ketonalkohol.

Das außer diesem Produkt bei der Behandlung mit Salzsäure gleichzeitig entstehende dickflüssige Öl liefert, mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt, das Disemicarbazon vom Schmelzpunkt 181—183°, durch dessen Spaltung es entstanden war.

III.

Das 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon (Fp. 78—80°)



1. Darstellung des Diketons.

Stobbe[1]) und Volland haben bereits eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung dieses Diketones gegeben. Sie erhielten die besten Ausbeuten bei Kondensation von 10 g Cyklopentanon,

[1]) Ber. 35, 3973.

20 g Benzalacetophenon und 100 Tropfen Diäthylamin. Das anfangs flüssige Gemisch beginnt bereits nach einigen Tagen zu erstarren, und nach einigen Wochen ist die Erhärtung soweit fortgeschritten, daß die Gesamtausbeute ca. 80% des zu erwartenden Diketones beträgt.

Die gleich guten Resultate erreichte ich, als ich anstatt Diäthylamin Piperidin (10 g Pentanon, 20 g Benzalacetophenon, 100 Tropfen Piperidin) verwandte. Die Reaktion trat in diesem Falle fast noch schneller ein.

Trotz daraufhin angestellter Untersuchungen gelang es mir nicht, in den Mutterlaugen ein isomeres Diketon aufzufinden.

2. Behandlung des Diketons mit Piperidin.

2 g des Diketons wurden in der entsprechenden Menge Alkohol gelöst und mit 0,2 g Piperidin versetzt. Die Lösung blieb mehrere Tage stehen. Nach dieser Zeit war das Diketon, wie durch die Schmelzprobe des durch Wasser zur Ausscheidung gebrachten Produktes nachgewiesen wurde, unverändert geblieben.

Ein Teil der Lösung wurde hierauf noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auch jetzt konnte ich nur das Ausgangsprodukt nachweisen.

3. Destillation des Diketons im Vakuum.

2 g des Diketons wurden bei einem Druck von 20 mm destilliert. Es ging ein schwachgelbes Öl über, das in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Das feste Destillat erwies sich als identisch mit dem Diketon. Infolge geringer Zersetzung trat Geruch nach Acetophenon auf.

4. Einwirkung von Brom auf das Diketon.

Auf eine Chloroformlösung von 4 g (1 Mol.) Diketon ließ ich nach und nach 8,75 g (8 Atome) Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, einwirken. Anfänglich trat augenblickliche Entfärbung des hinzutropfenden Halogens ein; es entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff. Nachdem die etwa 6 Atomen Brom entsprechende Menge hinzugegeben war, erfolgte die Entfärbung langsamer. Trotzdem wurden unter stetigem Entwickeln von Bromwasserstoff noch 2 weitere Atome Brom verbraucht. Ich ließ hierauf die gelbrote Lösung einige Tage über Natronkalk stehen, um allen Bromwasserstoff absorbieren zu lassen. Die Lösung war jetzt dunkelgrün; nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterblieb ein dunkelgrünes Öl, das sich zum Teil in heißem Ligroin löste, aber als dunkelbraune amorphe Masse daraus wieder ausfiel. Der unge-

löste Teil bestand aus einem tiefschwarzen Pech, dessen Gewicht ungefähr drei Viertel eines zu erwartenden Reaktionsproduktes ($C_{20}H_{20}O_2 + 8\,Br = C_{20}H_{16}O_2Br_4 + 4\,HBr$) ausmachte.

Das Diketon ist also Brom gegenüber äußerst unbeständig; das Halogen wirkt substituierend auf seine Wasserstoffatome ein.

5. Einwirkung von Diphenylhydrazin auf das Diketon.

Zwecks Darstellung des Diphenylhydrazons wurde das Diketon (1 Mol.) mit Diphenylhydrazinchlorhydrat (3 Mol.) und Kaliumacetat (3 Mol.) versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein dunkelbraunes, gänzlich verharztes Produkt aus, dessen Menge sich nach Zusatz von etwas Wasser noch vermehrte. Vergebens versuchte ich, dieses Harz in einen kristallinischen Zustand überzuführen.

6. Verhalten des 1,5-Diketons gegenüber wasserentziehenden Mitteln.

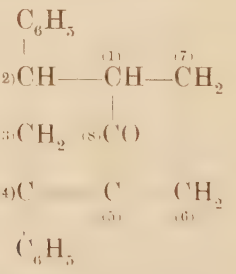
a) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.

1 g des Diketons wurde in 100 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die orangegelbe Flüssigkeit wurde sofort auf Eiswasser gegossen und das ganze mit Äther ausgeschüttelt. Den Extrakt dunstete ich nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein. Es hinterblieb ein farbloses Öl, das bald nach dem Übergießen mit verdünntem Alkohol kristallinisch erstarrte. Die Verbindung war identisch mit dem 1,5-Diketon (Fp. 78—80°).

Eine Veränderung des 1,5-Diketons war demnach nicht erfolgt.

b) Einwirkung von Chlorwasserstoffgas.

Darstellung des Bicyklo-[1,2,3]-2,4-diphenyl-8-keto-4,5,7-octens.



1. In eine kalte ätherische Lösung von 2 g Diketon wurde längere Zeit trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Sie färbte sich gelblich, doch hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers das unveränderte Diketon.

2. 5 g Diketon wurden in heißem absoluten Alkohol gelöst und 3—4 Minuten ein trockener Chlorwasserstoffstrom in die Flüssigkeit geleitet. Unter heftiger Erwärmung färbte sich diese dunkelgelb bis rot. Alsdann wurde der Alkohol durch einen trockenen Luftstrom völlig entfernt. Ein dunkelrotes Öl blieb zurück, welches sich in heißem Ligroin löste. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten das Ketoocten in prächtigen radial gruppierten Nadeln aus, die aus Ligroin umkristallisiert bei 122° schmolzen.

Die Ausbeute betrug ca. 1,5 g.

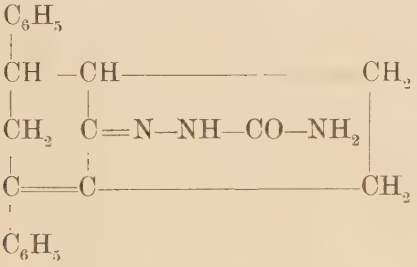
Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1655 g gaben 0,5300 g CO_2 und 0,0962 g H_2O
II. 0,1537 g „ 0,4920 g CO_2 „ 0,0905 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:	Gefunden: I.	II.
C = 87,53 %	87,34 %	87,30 %
H = 6,63 %	6,52 %	6,60 %

Die Verbindung ist von weiß-aschgrauer Farbe, löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, am schwersten in Ligroin und Petroläther. In Chloroform gelöst addiert sie leicht Brom, sie ist demnach ungesättigt.

α) **Darstellung des Semicarbazons des Ketooctens.**



1 g (1 Mol.) der Verbindung wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit 0,5 g (1,5 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 0,5 g (1,5 Mol.) Kaliumacetat versetzt. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert. Als nach einigen Tagen noch keine Abscheidung erfolgte, wurde die Lösung mit etwas Wasser versetzt. Nach wenigen Stunden setzte sich eine bedeutende Menge eines weißen Niederschlags ab, der aus Alkohol umkristallisiert bei 202—203° unter starker Zersetzung schmolz.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1505 g Substanz gaben 0,4187 g CO_2 und 0,0910 g H_2O
II. 0,1080 g „ „ 12,5 ccm N bei 755 mm und 26°.

Berechnet für $C_{21}H_{21}ON_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 76,06 %	75,88 %	—
H = 6,40 %	6,71 %	—
N = 12,71 %	—	12,75 %.

β) **Einwirkung von Brom auf das Ketoocten.**

2 g der Verbindung wurden in Chloroform gelöst und allmählich mit der erforderlichen Menge Brom (1,2 g = 2 Atome), das ebenfalls in Chloroform gelöst war, versetzt. Anfangs trat ziemlich rasch Entfärbung der hinzutropfenden Lösung ein. Bromwasserstoff entwickelte sich nicht. Nach und nach wurde die Entfärbung bedeutend nachlässiger. Nachdem alles Brom hinzugegeben war, trat Entfärbung erst nach einigen Stunden ein. Eine schwache Gelbfärbung blieb jedoch bestehen.

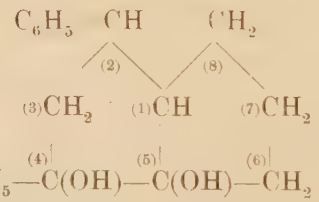
Durch einen trockenen Luftstrom wurde alsdann das Chloroform verjagt. Es hinterblieb ein gelbrotes zähes Öl, das bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Nach monatelangem Stehen erstarrte das Öl zu einer harzähnlichen, bromhaltigen Masse.

Das Halogen hatte demnach stark zersetzend auf das Ketoocten eingewirkt.

7. Reduktion des Diketons.

A. Mit Natriumamalgam.

Darstellung des Pinakons, bezw. des Bicyklo-[0,3,3]-2,4-diphenyl-4,5-dioxy-octans.



Das Verfahren ist bereits von Volland[1]) beschrieben worden. Ich änderte es in einigen Punkten und verfuhr folgendermaßen:

10 g Diketon wurden in 250 g 80 %igen Alkohols gelöst und innerhalb 48 Stunden mit 600 g 3 %igen Natriumamalgams versetzt. Mit Hilfe eines Rührapparates wurde die Reaktionsflüssigkeit in dauernder Bewegung gehalten. Ein langsamer Kohlensäurestrom bewirkte die Bindung des frei werdenden Alkalis.

[1]) Volland, Dissertation, S. 45.

Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Natriumbicarbonat abfiltriert und das Filtrat vollständig eingedampft. Es hinterblieb eine halbfeste Masse. Durch Behandlung mit wenig absolutem Alkohol konnte ich daraus ca. 4 g kristallinischen Produktes isolieren, das unscharf zwischen 125—130° schmolz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig absolutem Alkohol schmilzt die Verbindung bei 142 -143°. Ein Teil der halbfesten Reaktionsmasse wurde nicht kristallinisch.

Das Pinakon ist schwer löslich in Petroläther und Ligroin, leichter löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es Orangefärbung, die schon nach einiger Zeit nach Rot umschlägt. Im auffallenden Licht fluoresziert die Lösung stark blau.

Das Pinakon zeigt gegen Brom ein eigentümliches Verhalten. Wird seine Chloroformlösung mit Brom versetzt, so tritt zuerst vollständige Entfärbung ein; nach wenigen Augenblicken wird aber das Brom wieder ausgeschieden.

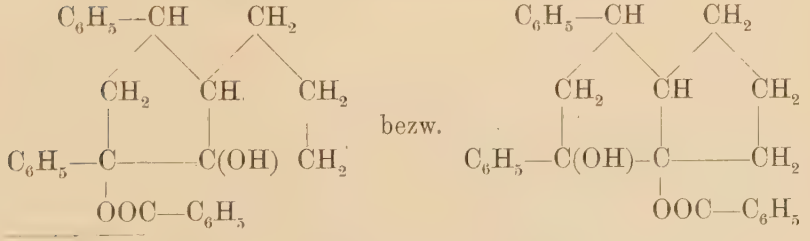
a) Einwirkung von Semicarbazid auf das Pinakon.

1 g (1 Mol.) der Verbindung wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 g (3 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 1 g (3 Mol.) Kaliumacetat versetzt. Von dem sich ausscheidenden Chlorkalium wurde abfiltriert und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen. Ein Teil der Lösung schied auf Zusatz von Wasser wieder die Kristalle des Pinakons ab. Der andere Teil der Lösung wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Versetzen mit Wasser erhielt ich auch hier das Pinakon zurück.

Es ist somit mit Sicherheit anzunehmen, daß das Reduktionsprodukt des 1,5-Diketones keine Carbonylgruppe enthält und daß beide Ketogruppen in Alkoholgruppen umgewandelt werden.

b) Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Pinakon in Pyridinlösung.[1])

Darstellung des Monobenzoates des Pinakons.



[1]) Vgl. Claisen, Ann. 291, 106—111; Erdmann, Ber. 31, 356; Einhorn, Ann. 301, 96.

2 g (1 Mol.) Pinakon wurden in ca. 8 g absolut reinen Pyridins (von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen) gelöst und 3 g (3 Mol.) frisch destilliertes Benzoylchlorid[1]) hinzugetan. Das Gemisch färbte sich unter schwacher Erwärmung zuerst gelb und später rot. Nach kurzer Zeit schieden sich die Kristalle des salzsauren Pyridins aus. Die dunkelrote Reaktionsflüssigkeit blieb noch mehrere Stunden stehen, wurde dann in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem dieser Extrakt gewaschen und im trockenen Luftstrom eingedunstet war, hinterblieb ein hellgelbes Öl, das nach Übergießen mit Petroläther schon nach einem Tage völlig erstarrte. Das Benzoat kristallisiert aus Alkohol in prächtigen weißen Prismen und schmilzt bei 91—92°.

Die Ausbeute betrug fast 1,5 g.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

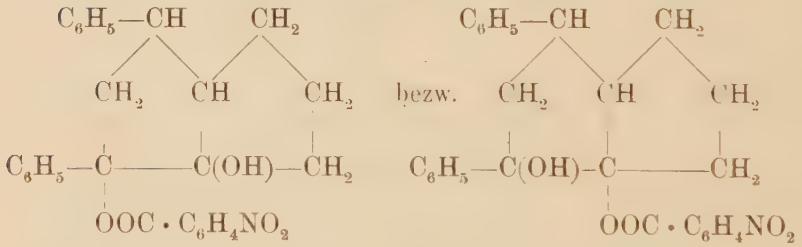
I. 0,1580 g Substanz gaben 0,4690 g CO_2 und 0,0925 g H_2O
II. 0,1590 g „ „ 0,4715 g CO_2 „ 0,0930 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{26}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 81,35 %	80,96 %	80,88 %
H = 6,59 %	6,56 %	6,56 %

Es hat sonach nur eine Hydroxylgruppe des Pinakons unter Bildung eines Monoesters reagiert.

c) Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf das Pinakon in Pyridinlösung.

Darstellung des Mono-m-Nitrobenzoates.



Es wurde hier in ganz ähnlicher Weise verfahren wie bei der eben beschriebenen Benzoylierung. Die Claisensche Pyridinmethode bewährte sich auch in diesem Falle vorzüglich.

1 g (1 Mol.) Pinakon wurde in ca. 15 g absolut reinen Pyridins gelöst und diese Lösung schnell zu 2 g (3 Mol.) feingepulvertem

[1]) Es ist, wie ich mehrfach beobachten konnte, unbedingt nötig, absolut reines Pyridin und absolut reines Benzoylchlorid anzuwenden.

m-Nitrobenzoylchlorid hinzugegeben. Nach sofortigem Umschütteln trat unter Gelbfärbung vollkommene Lösung ein. Bald entstand die für die Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin charakteristische Rotfärbung, und es schieden sich die Kristalle des salzsauren Pyridins ab.

Nach einigen Stunden goß ich das Reaktionsgemisch in Wasser, nahm das ausgeschiedene Produkt mit Äther auf und wusch die ätherische Flüssigkeit mehrmals mit Wasser und Natriumcarbonat. Nach dem Verdunsten hinterblieb ein gelbes Öl, das schon nach wenigen Stunden zu erstarren begann. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich das Mononitrobenzoat in schönausgebildeten weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 127—128°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1520 g Substanz gaben 0,4065 g CO_2 und 0,0778 g H_2O
II. 0,1460 g „ „ 4,15 ccm N bei 20,5° und 756 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{25}O_5N$:	Gefunden: I.	II.
C = 73,09 %	72,94 %	—
H = 5,70 %	5,74 %	—
N = 3,17 %	—	3,23 %

d) Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf das Monobenzoat.

Um zu erproben, ob das noch eine Hydroxylgruppe enthaltende Monobenzoat nochmals mit m-Nitrobenzoylchlorid unter Bildung eines Doppelesters reagieren würde, verfuhr ich wie folgt:

1 g Monobenzoat wurde in 15 g Pyridin gelöst und mit 2 g m-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Es entstand sofort eine Rotfärbung, aber keine Abscheidung von salzsaurem Pyridin. Die Lösung wurde mit Äther, Wasser und Natriumbicarbonat wie oben behandelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben die Kristalle des Monobenzoats (Fp. 91—92°).

e) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Pinakon.

Auch hier wandte ich die Pyridinmethode[1]) an.

a) 0,5 g Pinakon wurden in 5 g Pyridin gelöst, 1,5 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid hinzugegeben und die Lösung kürzere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Öl aus, das bald vollkommen erstarrte.

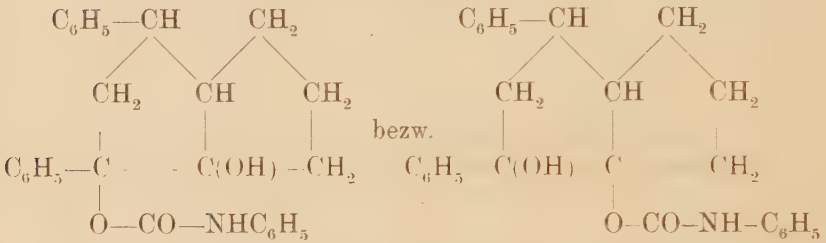
[1]) R. Behrend u. Heikel, Ann. 338, 71; 331, 359; Ber. 34, 3354.

Aus Alkohol umkristallisiert erwies sich das Produkt identisch mit dem Pinakon (Fp. 142—143°).

β) 0,5 g Pinakon wurden in 5 g Pyridin gelöst und mit 3 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Nach mehreren Wochen wurde die braungelbe Flüssigkeit in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein hellgelbes Öl ab, das nach dem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Eindunsten des Extraktes hinterblieb ein fast farbloses Öl, das auch nach mehreren Monaten nicht erstarrte. Beim Behandeln mit leichtsiedendem Petroläther schieden sich aus dem Öl einige Kristalle aus, die sich jedoch in Zukunft nicht vermehrten.

f) Einwirkung von Phenylisocyanat auf das Pinakon.

Darstellung des Monophenylurethans.



α) 2 g Pinakon und 5 g Phenylisocyanat wurden im zugeschmolzenen Rohre ca. 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Öffnen des Rohres war fast kein Druck vorhanden. Der Inhalt bestand aus einer braungefärbten, von einigen Kristallen durchsetzten zähen Masse, welcher das überschüssige Phenylisocyanat durch sofortige Zugabe von Petroläther entzogen wurde. Die rückständige hellbraune, kristallinische Masse schmolz zwischen 120—140°. Sie ließ sich durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin in zwei Anteile zerlegen, in eine leichter lösliche bei 120—122° schmelzende hellgelbe Substanz und in das schwerer lösliche, weiße Monophenylurethan (Fp. 140—141°).

Von der niedrig schmelzenden Substanz war nur eine geringe Menge vorhanden. Die bei der Analyse erhaltenen Stickstoffwerte waren weit höher als die für ein Diphenylmethan berechneten. Ich kann daher über die Natur dieses Körpers nichts bestimmtes aussagen.

Die Analyse des Monophenylurethans lieferte folgenden Wert:

0,1380 g Substanz gaben 4,2 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{27}O_3N$:	Gefunden:
N = 3,39%	3,50%.

β) 2 g des Pinakons wurden wie oben mit 5 g Phenylisocyanat 12 Stunden auf 120° erhitzt. Ich erhielt in diesem Falle als Reaktionsprodukt nur ein zähes Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war.

g) Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Pinakon.

Um zu sehen, ob bei Behandlung des Pinakons mit Bromwasserstoff die Bildung eines Dibromides oder auch eine Wasserabspaltung eintreten würde, verfuhr ich wie folgt:

0,5 g Pinakon wurden mit einem großen Überschusse einer bei 0° gesättigten Bromwasserstofflösung in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Gefäße vermengt. Es trat sofort Gelb- bezw. Orangefärbung ein. Das Pinakon löste sich selbst bei mehrtägigem Stehen bei 0° nur unvollkommen auf, verwandelte sich aber allmählich in ein anfangs gelbes, später schwarzes, auf der Oberfläche schwimmendes Produkt (0,4 g), das jedoch wegen seiner pechähnlichen Form zu einer weiteren Untersuchung ungeeignet war. Auch die Versuche aus der orangeroten Lösung ein kristallinisches Produkt zu isolieren, scheiterten, weil bei Zusatz von Wasser nur eine kleine Menge eines braunen Harzes abgeschieden wurde.

Bromwasserstoff hatte somit auf das Pinakon nur verharzend eingewirkt.

h) Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf das Pinakon.

α) Behandlung mit rauchender Salzsäure.

Ich verfuhr hier nach der Methode, die von J. Wislicenus[1]), Carpenter und Newman mit günstigem Erfolge zur Wasserentziehung aus Pinakonen angewendet wurde.

1 g Pinakon wurde in 75 g heißem Alkohol gelöst und 25 g rauchende Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) hinzugegeben. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflußkühler goß ich die inzwischen dunkelgelb gewordene Lösung in Wasser. Hierbei schied sich ein hellbraunes Öl ab, das trotz mehrfacher Versuche nicht in einen kristallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

β) Behandlung mit schmelzender Oxalsäure.

Anschütz[2]) und nach ihm E. Fischer[3]) empfehlen die schmelzende Oxalsäure als wasserentziehendes Mittel. Auch mit

[1]) J. Wislicenus, Ann. 302, 207ff.
[2]) Ber. 17, 1078.
[3]) Ber. 28, 2473.

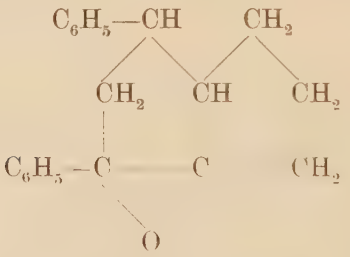
dieser Methode erzielten J. Wislicenus,[1]) Carpenter und Newman ausgezeichnete Erfolge bei Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Pinakonen.

100 g käufliche, kristallwasserhaltige Oxalsäure wurden zunächst auf dem Ölbad geschmolzen und dann weiter erhitzt, bis die Temperatur ca. 135° zeigte. Hierzu wurden 2 g des fein zerriebenen Pinakons gegeben und die Erhitzung über freier Flamme fortgesetzt. Pinakon und Säure mischten sich unter Orangefärbung. Klare Lösung trat nicht ein. Die Oxalsäure verdampfte sehr schnell, und der braune Kolbeninhalt wurde beim Erkalten allmählich fest. Nach dem völligen Erkalten wurde die Oxalsäure mit kaltem Wasser ausgezogen und der braune Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Wiedererkalten schied sich ein braunes amorphes Produkt aus, das beim Behandeln mit Lösungsmitteln wie Petroläther, Ligroin, Äther in einen zähöligen Zustand überging.

Die Oxalsäure hatte demnach stark zersetzend auf das Pinakon eingewirkt.

i) Verhalten des Pinakons gegen konzentrierte Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und Phosphor.

Gewinnung des Pinakonanhydrides $C_{20}H_{20}O$.



a) 2 g Pinakon wurden mit 2 g rotem Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 180—190° erhitzt. Im Rohre herrschte beträchtlicher Druck. Der schwachgelbe, zähe Rohrinhalt wurde in Wasser und Äther aufgenommen und vom roten Phosphor abgegossen; die ätherische Lösung wurde hierauf zur Entfernung des Jods mit schwefliger Säure geschüttelt, mit Natriumbicarbonatlösung zwecks Entfernung des vorhandenen Jodwasserstoffs und der überschüssigen schwefligen Säure gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Hierbei hinterblieb ein zähes hellgelbes Öl von

[1]) Ann. 302, 191.

ganz charakteristischem, aromatischem Geruch. Da es selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte, löste ich es in einem heißen Gemisch von 1 Gewichtsteil Äther und 2 Gewichtsteilen Alkohol auf. Beim Erkalten kristallisierten weiße Flocken aus, die einen unscharfen Schmelzpunkt aufwiesen. Der größte Teil der ursprünglichen Masse blieb in dem Filtrat gelöst und lieferte beim Einengen ein stark riechendes, zähes Öl, das auch durch nochmalige Behandlung mit Alkohol-Äthergemisch nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Der weiße, flockige Niederschlag schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 126—130° unter vorherigem Sintern. Die Analyse des sehr schwer verbrennbaren Körpers lieferte Werte, die annähernd auf das Pinakonanhydrid stimmten:

0,1130 g Substanz gaben 0,3573 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O$:	Gefunden:
C = 86,89 %	86,24 %
H = 7,31 %	7,30 %.

β) Bei einem zweiten Versuche verfuhr ich genau wie im ersten Falle, doch erhitzte ich das Einschmelzrohr nur auf 170—175°. Das in der gleichen Weise behandelte Reaktionsprodukt lieferte wieder zum größten Teil das aromatisch riechende Öl. Aus Alkohol-Äthergemisch erhielt ich diesmal ein bei 80—85° schmelzendes Produkt, das zur Hauptsache, wie das weitere Umkristallisieren lehrte, aus der beschriebenen, bei 126—130° schmelzenden kristallinischen Verbindung bestand, aber durch Anwesenheit von Spuren amorphen Produktes verunreinigt war. Größere Mengen des reinen Anhydrids zu erhalten, war unmöglich; die gleichzeitig entstehenden amorphen Produkte erschwerten die Isolierung ganz außerordentlich.

Die Analyse jenes bei 80—85° schmelzenden Produktes ergab folgende Zahlen:

0,1152 g Substanz lieferten 0,3645 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O$:	Gefunden:
C = 86,89 %	86,29 %
H = 7,31 %	8,12 %.

Die Werte stimmen also approximativ mit denen des Anhydrids überein.

γ) Bei einem dritten Versuche wandte ich 2 g Pinakon, 10 g Jodwasserstoffsäure, 1,5 g roten Phosphor und 15 g Eisessig an. Das Einschmelzrohr wurde 7 Stunden auf 150—160° erhitzt. Ich erhielt diesmal nur das zähe, aromatisch riechende Öl, das auf keine Weise in einen kristallinischen Zustand überzuführen war.

Eine mit dem Öle direkt angestellte Analyse lieferte ähnliche Werte wie die gefundenen.

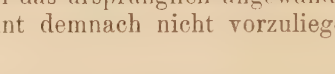
Die vorstehend beschriebenen kristallinischen wie amorphen Produkte entfärbten eine Chloroformlösung von Brom nicht. Sie erweisen sich demnach als gesättigt.

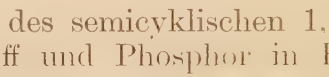
Einwirkung von Semicarbazid auf das das Pinakonanhydrid enthaltende Öl.

1 g Öl wurde mit 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,6 g Kaliumacetat in Alkohol gelöst. Nach Verlauf von einer Woche hatte sich außer Chlorkalium nichts ausgeschieden. Bei dem Versetzen mit Wasser fiel das ursprünglich angewandte Öl wieder aus. Ein Keton scheint demnach nicht vorzuliegen.

B. Reduktion des semicyklischen 1,5-Diketons mit Jodwasserstoff und Phosphor in Eisessiglösung.

Darstellung des Isopinakons.





5 g Diketon wurden im Einschmelzrohr mit 3 g rotem Phosphor, 20 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 30 g Eisessig 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Im Rohr war Druck vorhanden. Der blaßgelbe Rohrinhalt wurde mit Wasser und Äther versetzt, die ätherische Lösung vom Phosphor abfiltriert, zunächst mit schwefliger Säure und dann mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Die getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ein zähes, fast farbloses Öl, das nach dem Übergießen mit Petroläther bald vollkommen erstarrte. Die Masse schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 113°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1538 g gaben 0,4570 g CO_2 und 0,1060 g H_2O
II. 0,1165 g „ 0,3490 g CO_2 „ 0,0813 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 81,57%	81,04%	81,70%
H 7,55%	7,73%	7,82%.

Das Isopinakon löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in leicht-

siedendem Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es unter ganz schwachgelber Färbung aufgenommen. Brom wird nicht addiert.

a) Einwirkung von Semicarbazid auf das Isopinakon.

Um das eventuelle Vorhandensein einer Carbonylgruppe in dem entstandenen Reduktionsprodukte nachzuweisen, wurde 1 Mol. der Verbindung mit 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat und 2 Mol. Kaliumacetat versetzt. Nach Verlauf von einer Woche hatte sich außer Chlorkalium nichts ausgeschieden. Ein Teil der Lösung wurde darauf mehrere Stunden erhitzt. Sowohl hieraus wie aus dem nicht erhitzten Teil der Lösung konnte durch Wasserzugabe nur das ursprüngliche Produkt (Fp. 113°) zurückgewonnen werden. Es liegt somit zweifellos das stereoisomere Isopinakon vor.

b) Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Isopinakon in Pyridinlösung.

Um die beiden Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde auch in diesem Falle versucht, ein Di- bezw. Monobenzoat darzustellen.

1 g (1 Mol.) Isopinakon wurde in ca. 4 g absolut reinen Pyridins gelöst und 1,5 g frisch destilliertes Benzoylchlorid hinzugetan. Es entstand sehr bald Rotfärbung, und nach kurzer Zeit schieden sich die Kristalle des salzsauren Pyridins aus, was den Eintritt der Reaktion beweist. Die dunkelrote Reaktionsflüssigkeit wurde nach einigen Tagen in Wasser gegossen, das Ganze mit Äther extrahiert und die gesammelten Auszüge nach mehrmaligem Waschen mit Natriumbicarbonatlösung eingedunstet. Es hinterblieb ein hellgelbes, leichtflüssiges Öl, das frei von Pyridin und Benzoylchlorid war, aber auch nach mehreren Wochen nicht erstarrte. Da ich vermutete, daß irgend welche Beimengungen durch Waschen mit Wasser nicht entfernt worden seien, schüttelte ich eine ätherische Lösung des Öles mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser. Nach dem Eindunsten des Äthers hinterblieb ein Brei von Kristallen, die sich nach Abscheidung des anhaftenden Öles als identisch mit Benzoesäure erwiesen.

Die Benzoesäure ist sicher nicht dem ursprünglichen Öle beigemengt gewesen, sondern erst durch die Einwirkung des schwefelsäurehaltigen Wassers daraus entstanden. Ich schließe daher, daß in dem Öle ein Benzoat vorhanden war, das durch die Behandlung verseift worden ist. Diese Ansicht wird auch noch dadurch gestützt, daß das Öl nach Entfernung der Benzoesäure sich in das ursprüngliche Isopinakon (Fp. 113°) verwandelte.

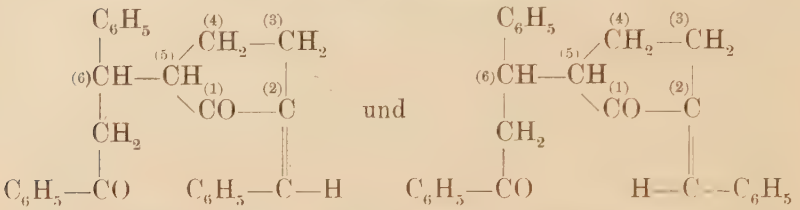
Ob ein Mono- oder Dibenzoat vorläge, hätte aus der Menge

der vorhandenen Benzoesäure geschlossen werden können. Mein Versuch war aber nicht quantitativ; für einen zweiten war nicht genügend Material vorhanden.

8. Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf das Diketon.

A. Einwirkung von Benzaldehyd.

a) Darstellung der zwei stereoisomeren 2-Benzal-5-benzyl-6-phenacylcyklopentanone.



5 g (1 Mol.) Diketon wurden durch mäßiges Erwärmen in 30 g 90 %igen Alkohols gelöst und 5 g (3 Mol.) Benzaldehyd und 5 g 10 %ige Natronlauge hinzugegeben. Es erfolgte ein momentaner Farbenumschlag der hellgelben Lösung in Orange. Bereits nach Verlauf von wenigen Minuten hatte sich ein gelbes Öl ausgeschieden, das nach eintägigem Stehen im Eiskochsalzgemisch erstarrte. Das feste Reaktionsprodukt war, aus Alkohol umkristallisiert, von gelblicher Farbe und schmolz unscharf zwischen 105—140°. Als nach wiederholtem Umkristallisieren sich der Schmelzpunkt nicht änderte, vermutete ich, daß ein Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen vorläge. Ich extrahierte das Produkt mit wenig heißem Alkohol. Der gelöste Anteil fiel beim Erkalten wieder aus: die hellgelben Kristalle schmolzen zwischen 107—115°. Der Rückstand war fast weiß und schmolz zwischen 120—140°. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wie durch fraktioniertes Kristallisieren aus Alkohol konnte ich zwei Verbindungen isolieren, von denen die hellgelbe, das Benzaldiketon A, bei 104—106°, die weiße, das Benzaldiketon B, bei 143—144° schmilzt. Ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen beider Verbindungen schmilzt bei 105—135°.

Analyse des hellgelben Benzaldiketons A:

I. 0,1650 g Substanz gaben 0,5155 g CO_2 und 0,0943 g H_2O
II. 0,1720 g „ „ 0,5365 g CO_2 „ 0,0985 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 85,21 %	85,21 %	85,07 %
H = 6,37 %	6,41 %	6,42 %

Analyse des weißen Benzaldiketons B:

0,1715 g Substanz gaben 0,5360 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C = 85,21 %	85,24 %
H = 6,37 %	6,34 %

Die Kristalle des gelben Ketons A sind kurze speerspitzenförmige Gebilde, während das weiße Keton B in kleinen schmalen Prismen kristallisiert.

Den größeren Teil des Kondensationsproduktes bildete Keton A, den kleineren Keton B.

Beide Verbindungen sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig, am schwersten in Ligroin und Petroläther, jedoch ist Keton B in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als Keton A. Brom wird von beiden Verbindungen addiert.

b) Verhalten der beiden Benzaldiketone gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Je 0,01 g der beiden Ketone wurden mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Keton A gibt eine rote Lösung, Keton B eine solche von orangegelber Farbe. Nach Verlauf von 24 Stunden haben sich die Farben beider Lösungen bedeutend vertieft. Die Lösung von Keton B zeigte eine überaus prächtige Fluoreszenz. Im auffallenden Lichte erschien sie tiefgrün, im durchscheinenden orange. Von einer ammoniakalischen Fluoreszëinlösung war sie äußerlich nicht zu unterscheiden. — Keton A zeigte zwar auch Fluoreszenz, nur war die Erscheinung infolge der tiefroten Farbe der Lösung längst nicht so auffallend.

c) Umlagerungen der beiden Benzaldiketone.

1. Versuche mit dem Keton A.

α) Das Keton wurde äußerst fein zerrieben und zwischen zwei Glasplatten mehrere Tage dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Die gelbe Verbindung färbte sich nach und nach heller, schließlich wurde sie fast weiß. Eine absolute Farblosigkeit war nicht zu erreichen. Der Schmelzpunkt war unscharf geworden, er lag zwischen 105—130°.

β) 1 g des Ketons wurde in jodhaltigem Benzol (0,1 % Jod enthaltend) gelöst und 10 Stunden bei diffusem Tageslicht auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde zur Entfernung des Jods die Lösung mit Thiosulfatlösung geschüttelt und das Benzol verdunstet. Der Rückstand kristallisierte aus Alkohol in gelblich-weißen Formen

vom Schmelzpunkt 110—140°. Es gelang mir, hieraus auf die oben angegebene Weise mehr als 0,3 g reinen Ketons B (Fp. 143—144°) zu isolieren. Wenn man bedenkt, daß dem in der Mutterlauge vorhandenen Keton A immer noch das Isomere beigemengt war, so darf man wohl annehmen, daß mehr als die Hälfte des Ketons A in Keton B übergegangen ist.

γ) 1 g des Ketons wurde in jodhaltiger Benzollösung ca. 6 Wochen dem Sonnenlichte (Juli—August) ausgesetzt, hierauf die Lösung wie oben mit Thiosulfat entfärbt und das Benzol abgedunstet. Teilweise war Verharzung eingetreten. Der Rückstand wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Ich konnte 0,25 g reinen Ketons B isolieren. Also auch hier wird zirka die Hälfte des Ketons A in Keton B übergegangen sein.

2. Versuche mit dem Keton B.

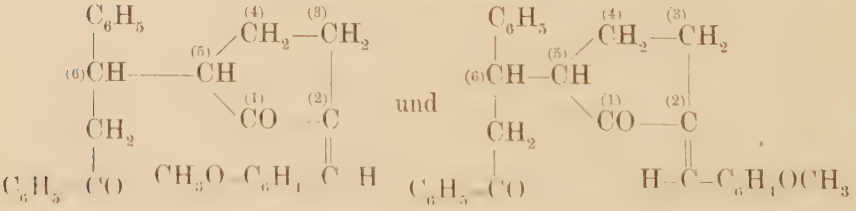
α) Keton B wurde in derselben Weise wie oben Keton A zwischen zwei Glasplatten mehrere Tage dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Die weiße Verbindung wies nach dieser Zeit einen minimalen, aber doch bei Vergleichung mit unbelichtetem Produkt wohl erkennbaren Farbenumschlag ins gelbliche auf. Eine Schmelzpunktverschiebung konnte ich nicht konstatieren.

β) 1 g des Ketons wurde in jodhaltiger Benzollösung 10 Stunden bei diffusem Tageslichte auf dem Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah in der oben angegebenen Weise. Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Produktes war unscharf geworden, doch war die Ausbeute an Keton A sehr gering.

γ) 1 g des Ketons wurde in jodhaltiger Benzollösung 6 Wochen (Juli—August) dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach dem Schütteln mit Thiosulfatlösung und dem Abdunsten des Benzols hinterblieb ein stark verharzter Rückstand, aus dem ich nur das Keton B in reinem Zustande wiedergewinnen konnte.

B. Einwirkung von Anisaldehyd.

a) Darstellung der zwei stereoisomeren 2-Anisal-5-benzyl-6-phenacylcyklopentanone.



5 g Diketon wurden in ca. 30 g 90 %igen Alkohols gelöst und 5 g Anisaldehyd und 5 g 10 %ige Natronlauge hinzugegeben. Es erfolgte ein momentaner Farbenumschlag und Ausscheidung eines Öles, das nach heftigem Umschütteln in kurzer Zeit erstarrte. Die abfiltrierten gelblich-weißen Kristalle schmolzen unscharf zwischen 115—140°. Die Trennung der beiden vorliegenden Isomeren geschah auf dieselbe Weise wie die der beiden Benzaldiketone, durch Extrahieren und fraktioniertes Kristallisieren aus Alkohol. Ich erhielt auf diese Weise das fast weiße Anisaldiketon A (Fp. 120—122°) und das in feinen weißen Nadeln kristallisierende Anisaldiketon B (Fp. 141—142°).

Die Analyse des Anisaldiketons A lieferte folgende Werte:

0,1690 g Substanz gaben 0,5075 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_3$:	Gefunden:
C = 81,90 %	81,90 %
H = 6,40 %	6,37 %.

Die Analyse des Anisaldiketons B ergab folgende Zahlen:

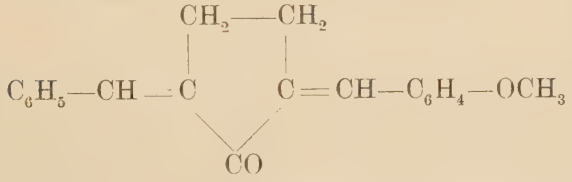
0,1875 g Substanz gaben 0,5635 g CO_2 und 0,1045 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_3$:	Gefunden:
C = 81,90 %	81,96 %
H = 6,40 %	6,25 %.

Den größeren Teil des Kondensationsproduktes bildete auch hier Keton A, den kleineren Keton B. Beide Verbindungen addieren Brom.

b) Destillation der beiden Anisaldiketone im Vakuum.

Gewinnung von drei stereoisomeren Benzalanisalcyklopentanonen.

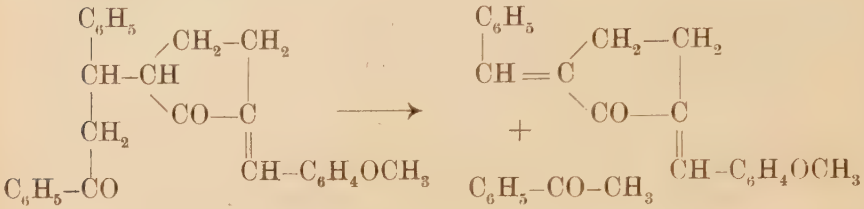


α) Destillation des Anisaldiketons B im Vakuum.

2 g der Verbindung wurden aus einem kleinen Fraktionskölbchen im Vakuum (20 mm) destilliert. Alsbald ging äußerst glatt eine gelbe Flüssigkeit über. Die Wärmezufuhr wurde unterbrochen, als starke Dämpfe und anderweite Zersetzungserscheinungen auftraten. Den Rückstand bildete eine braune feste Masse.

1. Das Destillat (0,5 g) roch nach Acetophenon und bestand lediglich aus diesem Keton. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrte es in der Kälte, schmolz bei 20° und siedete bei 200°. Mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt lieferte es die bei 196—198° schmelzenden Lamellen des Acetophenonsemicarbazons.[1])

Unter Zugrundelegung der Spaltung:



müßten aus 2 g des Anisaldiketons 0,56 g Acetophenon entstehen. Die praktische Ausbeute von 0,5 g entspricht somit fast dem theoretischen Werte.

2. Der braune Destillationsrückstand wurde vielmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt auf diese Weise in geringer Ausbeute ein bei 204—206° unter vorherigem Sintern schmelzendes Benzalanisalcyklopentanon. Infolge Mangels an Material konnte ich dies Produkt nicht absolut rein bekommen.

β) Destillation des Anisaldiketons A im Vakuum.

1 g der Verbindung wurde in gleicher Weise wie oben im Vakuum destilliert. Als Destillat ging Acetophenon über, während im Rückstand ein nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol noch unreines, bei 130—140° schmelzendes Produkt verblieb.

γ) Destillation des Rohgemisches der beiden Anisaldiketone A und B im Vakuum.

Da ich erwartete, daß bei der Destillation des Rohgemisches der ungetrennten Anisaldiketone, das mir in größerer Menge zur Verfügung stand, die Ausbeuten an den Benzalanisalpentanonen wesentlich bessere sein würden, verfuhr ich folgendermaßen:

8 g des Rohgemisches wurden im Vakuum in der angegebenen Weise destilliert. Als Destillat erhielt ich 2 g Acetophenon (berechnet 2,3 g). Schon hieraus folgt, daß das Rohgemisch außer den isomeren Monoanisaldiketonen nichts anderes enthalten haben wird. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt zunächst ein Produkt von ganz unscharfem Schmelzpunkt.

[1]) Vergl. Stobbe, Ann. 308, 124.

Durch fraktionierte Kristallisation und fraktioniertes Lösen mit Alkohol gelang es, das Produkt in drei isomere Verbindungen zu zerlegen:

1. Das Benzalanisalcyklopentanon I. Fp. 152—153°
2. „ „ II. „ 146—147°
3. „ „ III. „ 207—208°.

Zur Hauptsache entsteht das Benzalanisalcyklopentanon I. Es kristallisiert in glänzenden gelben Lamellen.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1517 g Substanz gaben 0,4570 g CO_2 und 0,0828 g H_2O
II. 0,1595 g „ „ 0,4828 g CO_2 „ 0,0855 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 82,70 %	82,16 %	82,55 %
H = 6,26 %	6,12 %	6,01 %

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Äther, sehr leicht in Chloroform.

Ferner gewann ich aus der Mutterlauge des Ketons I sein isomeres Keton II (Fp. 146—147°). Es ist intensiv gelb und kristallisiert in verfilzten Nadeln.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,0825 g Substanz gaben 0,2510 g CO_2 und 0,0465 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C = 82,70 %	82,97 %
H = 6,26 %	6,32 %

Weiterhin gelang es mir, das Keton III zu isolieren, das in Alkohol sehr schwer löslich ist, schwerer als die eben besprochenen Isomeren. Die Trennung erfolgte daher ziemlich leicht. Die gelbe Verbindung schmolz bei 207—208° und kristallisierte in scharfbegrenzten Formen mit viereckigen Flächen. Infolge mangelnden Materials ist vorläufig dies Produkt noch nicht analysiert worden.

Da es durch Destillation des Rohgemisches der beiden Anisaldiketone gelang, die drei isomeren Benzalanisalpentanone in reinem Zustande zu isolieren, ist jetzt nachträglich zu ergänzen, daß bei der oben ausgeführten Destillation des hochschmelzenden Anisaldiketones B zur Hauptsache Keton III, bei der Destillation des niedrigschmelzenden Anisaldiketones A zur Hauptsache Keton I neben Keton II entsteht.

Da nun Anisaldiketon A die Hauptmasse des ursprünglichen Rohgemisches ausmacht, so erklärt sich, warum bei Destillation dieses Gemisches hauptsächlich Keton I neben Keton II gebildet wird.

c) Verhalten der Benzalanisalpentanone gegen Brom.

Alle drei Verbindungen addieren in Chloroformlösung Brom. Das Benzalanisalpentanon I lieferte nach Zugabe von Brom (4 Atomen) und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein helles Öl, das beim Übergießen mit Alkohol zu weißen Kristallen erstarrte, die noch nicht näher untersucht wurden, die aber wahrscheinlich als das Tetrabromid dieser Verbindung anzusehen sind.

Wurde ein kleiner Teil des Benzalanisalpentanons zu dem nur wenig Brom enthaltenden Chloroform hinzugegeben, so trat nach weiterem Hinzufügen von fester Substanz eine Rotfärbung der schon fast entfärbten Chloroformlösung ein. Sehr wahrscheinlich bildet das Benzalanisalpentanon als ungesättigter Körper mit Spuren von sich bildendem Bromwasserstoff ein farbiges Additionsprodukt.

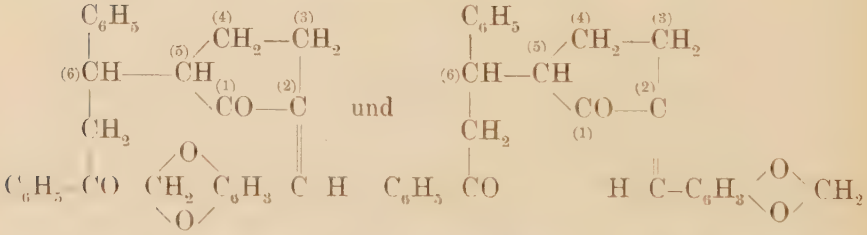
d) Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Werden gleiche Mengen der drei Benzalanisalpentanone mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so treten verschiedene Färbungen auf. Das Keton II liefert eine prächtige Karmoisinrotfärbung, während die beiden höher schmelzenden Isomeren eine Rotviolettfärbung zeigen.

Werden die schwefelsauren Lösungen mit Wasser versetzt, so tritt keine Trübung ein. Es scheint demnach eine Sulfurierung eingetreten zu sein.

C. Einwirkung von Piperonal.

Darstellung der zwei stereoisomeren 2-Piperonyliden-5-benzyl-6-phenacylcyklopentanone.



5 g Diketon wurden in Alkohol gelöst und 5 g Piperonal und 5 g 10%ige Natronlauge hinzugegeben. Es erfolgte ein sofortiger Farbenumschlag und Ausscheidung eines gelben Öles, das bald erstarrte. Die abfiltrierten gelben Kristalle hatten einen sehr unscharfen Schmelzpunkt, sodaß sich auch hier vermuten ließ, daß ein Gemisch von zwei Isomeren vorlag. Die Trennung

erfolgte in der oben beschriebenen Weise durch fraktionierte Lösung und fraktionierte Kristallisation, aber in diesem Falle nicht aus Alkohol, sondern aus Ligroin. Ich erhielt so eine sehr schwachgelbe Verbindung, das Piperonylidendiketon A (Fp. 118—120°) und ein dunkelgelbes Isomeres, das Piperonylidendiketon B (Fp. 143—144°). Als ungesättigte Verbindungen addieren beide Brom.

Die Analyse des Ketons A ergab folgende Werte:

0,1730 g Substanz gaben 0,5020 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gefunden:
C = 79,20 %	79,14 %
H = 5,71 %	5,83 %.

Analyse des Ketons B:

0,1740 g Substanz gaben 0,5035 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gefunden:
C = 79,20 %	79,23 %
H = 5,71 %	5,73 %.

D. Einwirkung von Zimtaldehyd.

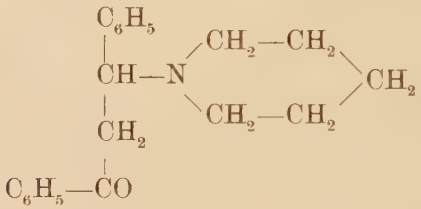
2 g Diketon wurden in Alkohol gelöst und 2 g Zimtaldehyd und 2 g 10 %ige Natronlauge hinzugegeben. Es erfolgte sofortiger Farbenumschlag und Ausscheidung eines dunkelgelben Öles, das bald erstarrte. Das Reaktionsprodukt lieferte, aus Alkohol umkristallisiert, orangegelbe Kristalle, die einen unscharfen Schmelzpunkt aufwiesen und noch nicht näher untersucht sind.

Zweifellos liegen auch hier die zwei isomeren Cinnamylidendiketone vor.

Zusammenfassung.

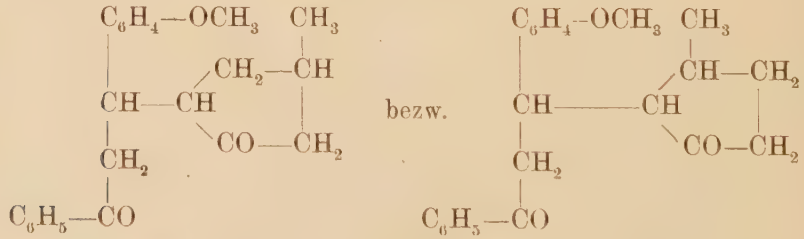
1. d-Fenchon und Benzalacetophenon lassen sich auf keine Weise zu einem semicyklischen 1,5-Diketon kondensieren. d-Fenchon tritt nicht in Reaktion.

Bei Einwirkung von Natronlauge als Kondensationsmittel entsteht das Dibenzaltriacetophenon, bei Einwirkung von Piperidin hingegen das Additionsprodukt aus Benzalacetophenon und Piperidin, das Piperidobenzylacetophenon:



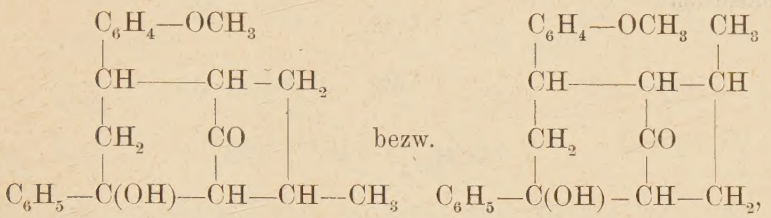
2. d-Fenchon reagiert ferner nicht mit Anisalacetophenon und Benzalacetylaceton. In letzterem Falle bildet sich unter dem Einfluß von Piperidin das Benzaldiacetylaceton.

3. β-Methylcyklopentanon und Anisalacetophenon vereinigen sich bei Gegenwart von Piperidin und Piperidincarbonat zu einem wahren semicyklischen 1,5-Diketon:



Als solches liefert es ein Disemicarbazon. Bei Anwendung von Piperidincarbonat als Kondensationsmittel entsteht außerdem

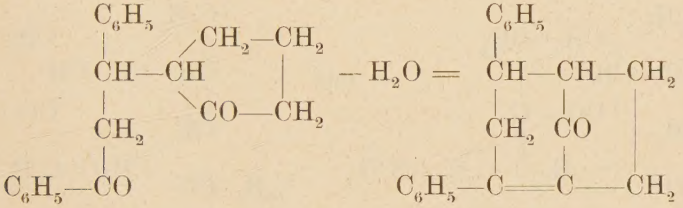
durch intramolekulare Umlagerung des Diketons ein bicyklischer Ketonalkohol:



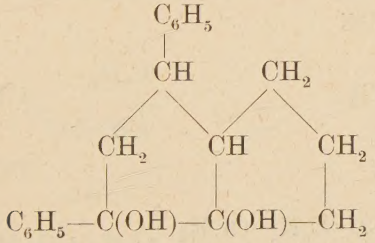
der nur ein Monosemicarbazon bildet.

Wird das Disemicarbazon des Diketons mit Salzsäure gespalten, so resultiert außer dem Diketon auch der Ketonalkohol.

4. Das von Stobbe und Volland durch Addition von Benzalacetophenon an Cyklopentanon dargestellte wahre semicyklische 1,5-Diketon liefert bei Einwirkung von Salzsäuregas auf seine alkoholische Lösung durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ein ungesättigtes Monoketon:

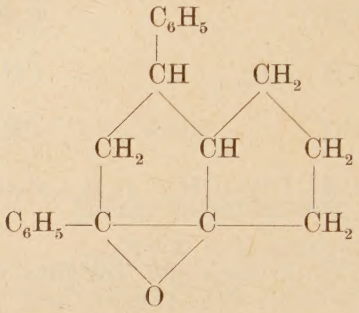


5. Wird das gleiche Diketon unter verschiedenen Bedingungen reduziert, so entstehen zwei stereoisomere Pinakone, das eine in alkalischer, das andere in saurer Lösung:

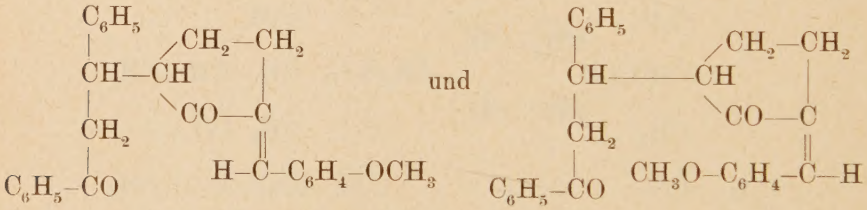


Die beiden Pinakone haben verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten. Das aus alkalischer Lösung gewonnene Produkt liefert ein Monobenzoat, ein Mono-m-nitrobenzoat und ein Monophenylurethan. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und

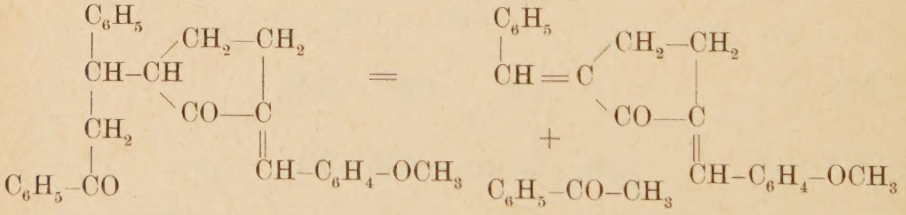
Phosphor spaltet es ein Molekül Wasser ab unter Bildung eines Anhydridkörpers, dessen Verhalten am besten folgende Formel entspricht:



6. Das semicyklische 1,5-Diketon gibt mit aromatischen Aldehyden, wie Anisaldehyd, Benzaldehyd und Piperonal unter Wasserabspaltung je zwei stereoisomere monosubstituierte ungesättigte Verbindungen, z. B. die beiden Anisaldiketone:

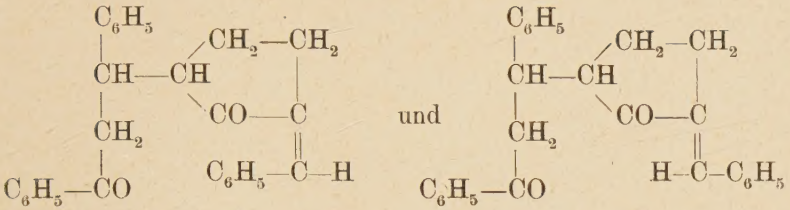


Daß sich der Aldehydrest am Pentanonringe befindet, konnte mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die beiden Anisaldiketone liefern nämlich bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Acetophenon Benzalanisalcyklopentanone nach folgender Gleichung:



Speziell in diesem Falle wurden drei der theoretisch möglichen vier stereoisomeren doppelt ungesättigten cyklischen Ketone aufgefunden.

7. Die beiden Benzaldiketone



lassen sich gegenseitig durch Insolation oder Kochen ihrer jodhaltigen Lösungen ineinander umlagern.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Abhandlung Robert Georgi, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde am 5. August 1879 als Sohn des Fabrikbesitzers Curt Georgi in Leipzig geboren. Seine Gymnasialbildung erhielt er auf dem humanistischen König Albert-Gymnasium zu Leipzig, das er Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von Ostern 1899 ab war er zunächst ein Jahr in der väterlichen Fabrik praktisch tätig. Ostern 1900 bezog er behufs Studiums der Chemie die Universität Leipzig, bei welcher er mit kurzer Unterbrechung bis Ostern 1905 immatrikuliert war.

Er besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Hantzsch, Ley, Ostwald, Pfeffer, Rassow, Stobbe, Wiener, Wislicenus (†) und Zirkel.

Allen diesen seinen hochverehrten Lehrern fühlt er sich zu großem Danke verpflichtet.